

QUÍMICA GENERAL

PROBLEMAS RESUELTOS

Dr. D. Pedro A. Cordero Guerrero

EL EQUILIBRIO QUÍMICO

EL EQUILIBRIO QUÍMICO. CONCEPTOS TEÓRICOS BÁSICOS

LEY DE ACCIÓN DE MASAS. COCIENTE DE REACCIÓN (ó Kc)

Para la reacción: $a.A + b.B \rightleftharpoons c.C + d.D$ es: $K_c = \frac{[A]^a \cdot [B]^b}{[C]^c \cdot [D]^d}$, siendo [A], [B], [C] y [D] las

molaridades respectivas. Esta constante de equilibrio podemos expresarla también de las formas siguientes:

$$K_p = \frac{P_A^a \cdot P_B^b}{P_C^c \cdot P_D^d}, \text{ siendo } P_A, P_B, P_C \text{ y } P_D \text{ las correspondientes presiones parciales}$$

$$K_x = \frac{X_A^a \cdot X_B^b}{X_C^c \cdot X_D^d}, \text{ siendo } X_A, X_B, X_C \text{ y } X_D \text{ las correspondientes fracciones molares.}$$

Las constantes Kc y Kp dependen exclusivamente de la temperatura, por lo que su valor no se modifica aunque cambien la presión o las concentraciones de productos o reactivos, mientras que Kx depende también de las condiciones de equilibrio, por lo que cambia su valor al desplazarse el equilibrio, por ello no es aconsejable su uso indiscriminado.

RELACIÓN ENTRE LAS TRES CONSTANTES DE EQUILIBRIO

$$K_p = K_c \cdot (R.T)^{\Delta n} ; K_p = K_x \cdot P^{\Delta n}, \text{ siendo } \Delta n = c+d-a-b \text{ (Variación del } n^{\circ} \text{ de moles en la reacción o proceso).}$$

CONDICIÓN TERMODINÁMICA DE EQUILIBRIO: $\Delta G^{\circ} = - R.T.LnK_p$

EQUILIBRIOS HETEROGÉNEOS En las correspondientes expresiones de las constantes de equilibrio no se tienen en cuenta las presiones parciales y/o concentraciones de las sustancias sólidas.

EQUILIBRIOS EN DISOLUCIÓN Se admite que los líquidos se comportan como ideales, por lo que les son aplicables las condiciones de equilibrio, aunque en este caso para Kc en lugar de Kp.

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO. ECUACIÓN DE VAN'T HOFF

$$Ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = - \frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \text{ siendo } \Delta H \text{ la entalpía de reacción y R la constante de los gases}$$

FACTORES QUE AFECTAN AL EQUILIBRIO. PRINCIPIO o LEY DE LE CHATELIER

“Si se modifican las condiciones de un sistema en equilibrio, éste se desplaza de forma que se contrarreste la modificación introducida”.

- Los aumentos de la temperatura favorecen el proceso endotérmico
- Los aumentos de presión (o disminuciones del volumen) desplazan el equilibrio hacia el miembro donde haya menor número de moles de gases.
- Si se añade algún componente (reactivo o producto) el equilibrio se desplazará en el sentido que disminuya éste (hacia los productos o reactivos, respectivamente).

GRADO DE DISOCIACIÓN: El grado de disociación (α) es la fracción de moles que se disocia (o reacciona) por cada mol de reactivo. Puede expresarse también en %.

AGRUPACIÓN DE LOS PROBLEMAS RESUELTOS

Algunos de ellos podrían estar en varios grupos

Grupo A: Equilibrios homogéneos: Calculo directo de constantes

Grupo B: Equilibrios homogéneos: Calculo de constantes de equilibrio

Grupo C: Equilibrios heterogéneos:

Grupo D: Aplicación del Principio o Ley de Le Chatelier

Grupo E: Relación entre las constantes de equilibrio y las variables termodinámicas

Grupo F: Relación entre constantes de equilibrio a diferentes temperaturas

ENUNCIADOS DE PROBLEMAS RESUELTOS SOBRE EQUILIBRIOS QUÍMICOS

Grupo A: Equilibrios homogéneos: Calculo directo de constantes

- A-01** - Un recipiente de 2 litros de capacidad está a 600°C y contiene dióxido de azufre, oxígeno y trióxido de azufre en equilibrio. Sabiendo que el número de moles de dióxido de azufre, en dicho recipiente, es de 0,0064, que la presión parcial del trióxido de azufre es de 0,7585 atm y que la presión total en el mismo es de 1,102 atm, se pide:
- Establecer la reacción ajustada en el equilibrio.
 - Calcular el valor de la constante K_p para la reacción a 600°C.
 - Calcular el peso de oxígeno contenido en el recipiente.
- A-02** - Un recipiente de 2 litros de capacidad está a 600°C y contiene dióxido de azufre, oxígeno y trióxido de azufre en equilibrio. Sabiendo que el número de moles de dióxido de azufre, en dicho recipiente, es de 0,0064, que la presión parcial del trióxido de azufre es de 0,7585 atm y que la presión total en el mismo es de 1,102 atm, se pide:
- Establecer la reacción ajustada en el equilibrio.
 - Calcular el valor de la constante K_p para la reacción a 600°C.
 - Calcular el peso de oxígeno contenido en el recipiente.
- A-03** - Al calentar trióxido de azufre a 600°C se obtiene una mezcla en equilibrio que contiene 0,0106 moles/L de SO , 0,0033 moles/L de SO_2 y 0,0016 moles/L de O_2 . Calcular: a) La constante de equilibrio K_c b) La constante de equilibrio K_p e) Qué efecto producirá sobre este equilibrio un aumento de la presión total? ¿Por qué? ¿Y la adición de un catalizador? ¿Por qué?
- A-04** - En un matraz cerrado de 5 litros de capacidad y a la presión de 1 atmósfera, se calienta una muestra de dióxido de nitrógeno hasta la temperatura constante de 327 °C, con lo que se disocia, según la reacción:
 $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$. Una vez alcanzado el equilibrio, se enfría el matraz (con lo que se paraliza la reacción) y se analiza la mezcla, encontrando que contiene: 3,45 g de NO_2 , 0,60 g de NO y 0,30 g de O_2 . Calcular el valor de la constante de equilibrio K_c de la reacción de disociación del NO_2 , a dicha temperatura. (Datos: P.A.: O = 16, N=14.)
- A-05** - El oxígeno y el ozono forman una mezcla en equilibrio según la siguiente reacción: $3\text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{O}_{3(g)}$. En el equilibrio, la presión parcial del O_3 es 0,44 atm y la presión total es 1,60 atm. Calcule K_p

Grupo B: Equilibrios homogéneos: Calculo de constantes de equilibrio

- B-01** - Se llena un matraz de 1 litro de N_2O_4 en condiciones normales. Cuando se calienta a 25°C la presión aumenta hasta 1,65 atm debido a la disociación del gas en NO_2 . Calcular el grado de disociación así como la constante de equilibrio
- B-02** - La constante de equilibrio K_p para la reacción: $\text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)}$ tiene un valor de 0,63 a 986°C. A dicha temperatura se introducen, en un recipiente cerrado y vacío, un mol de vapor de agua y tres moles de monóxido de carbono, siendo la presión resultante, nada mas añadir estos moles, de 2 atm. Se desea conocer: a) El volumen del recipiente. b) La presión total en el recipiente cuando se alcanza el equilibrio. c) El número de moles de hidrógeno que existirán en las condiciones del apartado b)
- B-03** - Se introducen, en un recipiente de 2L, tres moles del compuesto A y un mol del compuesto B. Cuando se calienta a 200°C se establece el siguiente equilibrio: $\text{A}(g) + 3\text{B}(g) \rightleftharpoons 2\text{C}(g)$. Sabiendo que cuando se alcanza el equilibrio los moles de B son los mismos que los de C, calcular: - K_p , K_c y la presión parcial del compuesto B
- B-04** - En un matraz de 10 litros se introducen 62,55 g de pentacloruro de fósforo. Se hace el vacío en el recipiente y se calienta a 249°C, con lo que el pentacloruro de fósforo pasa primero a estado de vapor y después parte de él se disocia dando cloro y tricloruro de fósforo. La presión es entonces de 2,14 atm. Calcular: a) El valor de la constante K_c y el número de moles de cada compuesto cuando se alcanza el equilibrio.
- B-05** - Una mezcla gaseosa está constituida inicialmente por 7,9 moles de hidrógeno y 5,3 moles de yodo en estado de vapor. Se calienta hasta 450°C y se llega al equilibrio habiéndose formado 9,52 moles de HI. En un

segundo proceso, a la citada temperatura y en un volumen de 2 litros, se introducen 0,02 moles de hidrógeno y 0,02 moles de yodo.

A) Calcule la constante de equilibrio a 450°C de la reacción: $\text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{HI}_{(g)}$

B) ¿Cual será el grado de disociación en el segundo proceso?

B-06 - Un volumen de 1 litro de una mezcla de dióxido de azufre y oxígeno con una relación molar de 3:1 alcanza, en presencia de un catalizador, el siguiente equilibrio: $2 \text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{SO}_{3(g)}$; Calcular:

a) El valor de la constante de equilibrio Kp si a la presión de 4 atm se ha transformado el 30% del SO_2 en SO_3

B) Manteniendo las mismas condiciones de presión y temperatura y con una relación molar inicial de SO_2 y O_2 de 1:1, justificar si el porcentaje de SO_2 transformado es mayor, menor o igual que en caso del apartado a)

B-07 - En un recipiente cerrado de 0,5 litros, en el cual se ha hecho el vacío, se introducen 2,3 g de tetraóxido de dinitrógeno. A la temperatura de 35°C, se alcanza el equilibrio: $\text{N}_2\text{O}_{4(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO}_{2(g)}$; Sabiendo que el valor de la constante de equilibrio Kc a 35°C es 0,01, calcular:

a) El valor de Kp para este equilibrio a 35°C

b) El grado de disociación del tetraóxido de dinitrógeno

c) La presión total en el equilibrio

B-08 - La constante de equilibrio Kc para la reacción $\text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{HI}_{(g)}$ es 55,3 a 700°K. Se pide: a)

Explicar lo que ocurrirá al mezclar esas tres sustancias en un recipiente cerrado, a esa temperatura, teniendo en cuenta que sus presiones parciales iniciales son: p del I_2 = 0,70 atm; p del H_2 = 0,02 atm; p del HI = 0,02 atm. b) Calcular las respectivas presiones parciales en el equilibrio. Datos: R (constante universal de los gases) = 0,082 atm.L.K⁻¹.mol⁻¹

B-09 - En un recipiente de 10 litros y a cierta temperatura, el PCl_5 se disocia en PCl_3 y Cl_2 comprobando que las concentraciones en el equilibrio son, en Mol/L :0,81, 0,2 y 0,2 respectivamente. Determina: a) El valor de la constante de equilibrio Kc a esa temperatura; b) Si una vez que se ha alcanzado el equilibrio en las condiciones iniciales, se añaden 2 moles de PCl_5 , calcule las nuevas concentraciones en el equilibrio (de PCl_5 , PCl_3 y Cl_2), expresadas en mol/L; c) Determine las nuevas concentraciones en el equilibrio (de PCl_5 , PCl_3 y Cl_2), expresadas en mol/L si una vez que éste se ha alcanzado en las condiciones iniciales, se añaden 2 moles de Cl_2 , d) Calcule las nuevas concentraciones en el equilibrio cuando el volumen se reduce a 5 litros.

B-10 - Una molécula de $\text{N}_2\text{O}_{4(g)}$ se disocia espontáneamente en dos moléculas de $\text{NO}_{2(g)}$. Las masas atómicas del N y O son respectivamente 14 y 16 y Kp = 111 a 150°C. Con estos datos, calcule: a) El número de moles de cada uno de los gases ($\text{N}_2\text{O}_{4(g)}$ y $\text{NO}_{2(g)}$) en el equilibrio, si el peso total de la mezcla es de 184 gramos y la presión total es de 3 atm. b) El volumen ocupado por la mezcla de gases.

B-10 - Una molécula de $\text{N}_2\text{O}_{4(g)}$ se disocia espontáneamente en dos moléculas de $\text{NO}_{2(g)}$. Las masas atómicas del N y O son respectivamente 14 y 16 y Kp = 111 a 150°C. Con estos datos, calcule: a) - El grado de disociación del $\text{N}_2\text{O}_{4(g)}$ a la presión de 3 atmósferas y la misma temperatura. b) Las presiones parciales, en atmósferas, del $\text{N}_2\text{O}_{4(g)}$ y del $\text{NO}_{2(g)}$.

B-11 - Se introducen 0,60 moles de tetraóxido de dinitrógeno en un recipiente de 10 litros a 348°K. Una vez alcanzado el equilibrio de la reacción $2 \text{N}_2\text{O}_{4(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO}_{2(g)}$ y con una presión de 2 atm..

Calcule. A) Grado de disociación; b) Moles de cada gas presentes en el equilibrio; c) Las constantes Kc y Kp para este equilibrio.

B-12 (*) - En un reactor adecuado se ponen a reaccionar 280,0 g de nitrógeno con 64,0 g de hidrógeno a 515°C y 30,6 Mpa. Cuando se alcanza el equilibrio, se determina por análisis químico el número de moles totales, que resulta ser de 38,0. Se pide:

A) Los moles de nitrógeno, de amoníaco y de hidrógeno cuando se alcanza el equilibrio

B) Cual es el reactivo limitante y cual es el que está en exceso

C) Cual es la cantidad precisa del reactivo en exceso y cual es su % en exceso

D) Cual es el porcentaje de conversión del hidrógeno a amoníaco

E) Cual es el valor de la constante de equilibrio suponiendo que la temperatura y el volumen del reactor no varían.

DATOS: Masas atómicas del H y del N: 1,0 y 14,0 g/mol. 1 atm = 101400 Pa

B-13 - La constante de equilibrio para la reacción $\text{H}_{2(g)} + \text{CO}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{(g)} + \text{CO}_{(g)}$ es, a 750°C, igual a 0,711.

Sabiendo que inicialmente se introducen 0,02 moles de H_2 y 0,02 moles de CO_2 en un recipiente cerrado de 2 litros de capacidad, a 750°C, se pide:

a) Calcular cuántos moles de H_2O y de CO existirán una vez alcanzado el equilibrio.

b) Si no variamos la temperatura, pero aumentamos la presión, ¿en qué sentido se desplaza el equilibrio?

¿Por qué?

- c) Si en lugar de ese recipiente, hubiéramos empleado otro de 1 litro, ¿las concentraciones en el equilibrio serían las mismas? ¿y el número de moles? ¿Por qué?
- d) Si introducimos un catalizador apropiado, ¿qué efecto produce sobre este equilibrio?
- e) Calcular la Kp de ese equilibrio, a 750°C.

B-14 - (*) La constante Kp para la formación del gas de gasógeno $C_{(s)} + CO_{2(g)} \rightleftharpoons 2 CO_{(g)}$ a 727°C es igual a 1,65 atm. Calcular la composición del gas que sale de un gasógeno al hacer pasar a la presión de 1 atm. a través de carbón al rojo calentado a esta temperatura: a) dióxido de carbono; y b), aire (21 % O_2 y 79% N_2 en volumen). Suponer en este caso que el oxígeno se transforma primeramente en dióxido de carbono.

B-15 - Una muestra de 0,10 moles de BrF_5 se introduce en un recipiente de 10 litros que, una vez cerrado se calienta a 1500°C estableciéndose el siguiente equilibrio: $BrF_{5(g)} \rightleftharpoons \frac{1}{2} Br_{2(g)} + \frac{5}{2} F_{2(g)}$. Cuando se alcanza el equilibrio la presión total es de 2,46 atm. Calcule:
a) El grado de disociación del BrF_5
b) El valor de la constante de equilibrio Kc

B-16 - En un matraz de volumen 1 L, en el que se ha hecho el vacío, se introducen 0,0724 mol de $N_2O_{4(g)}$ y se alcanza la temperatura de 35°C. Parte del compuesto se disocia $NO_{2(g)}$. Cuando se alcanza el equilibrio químico la presión total es de 2,1718 atm. Calcula el grado de disociación del $N_2O_{4(g)}$ y la presión parcial del $NO_{2(g)}$.

B-17 - En un matraz de 1 litro de capacidad se introducen 0,387 moles de Nitrógeno gaseoso y 0,642 moles de Hidrogeno gaseoso, se calienta a 800°K y se establece el equilibrio:
 $N_{2(g)} + 3 H_{2(g)} \rightleftharpoons 2 NH_{3(g)}$; $\Delta H = - 92,38 \text{ kJ}$
encontrándose que se han formado 0,060 moles de amoníaco.
Calcule: A) La composición de la mezcla gaseosa en equilibrio
B) Kp y Kc a la citada temperatura
C) Indique cómo influirían en el equilibrio los aumentos de la presión y de la temperatura.

B-18 - Para el equilibrio: $CO_{(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons COCl_{2(g)}$. Las concentraciones molares en el equilibrio, a una temperatura dada, son 2; 2 y 18 para el CO , $Cl_{2(g)}$ y $COCl_{2(g)}$ respectivamente. Determine:
a) La composición en el equilibrio cuando se duplica la concentración de cloro si el volumen del recipiente es de 1 Litro.
b) La composición en el equilibrio cuando el volumen del reactor se duplica manteniendo constante la temperatura.

B-19 - En procesos de combustión de aire (79% N_2 y 21% O_2) a 2225 °C el nitrógeno atmosférico reacciona con el oxígeno y da lugar a la formación de óxido nítrico según la siguiente reacción:
 $N_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2 NO_{(g)}$ $\Delta H = +180,6 \text{ kJ}$. Se pide:
a) Comentar el efecto que provoca un aumento de temperatura sobre la producción de NO en el equilibrio.
b) Indicar si el sistema se encuentra en equilibrio cuando el resultado de un cierto análisis proporciona concentraciones iguales de N_2 y O_2 , 0,30 M y 0,0040 M para NO. Si no está en equilibrio ¿en que sentido evoluciona la reacción?
c) Calcular el porcentaje de moles de NO cuando se alcanza el equilibrio. Datos: $K_p = 2,18 \times 10^{-3}$

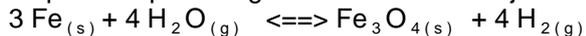
Grupo C: Equilibrios heterogéneos

C-01 - A 188,2°C la presión de disociación del Ag_2O es de 717 mm. Calcular la cantidad de óxido de plata que podrá descomponerse al calentarlo a dicha temperatura en un recipiente de 375 cm³ de capacidad, en el que se ha eliminado previamente el aire.

C-02 - En un recipiente de 2 litros de capacidad que contiene amoníaco gas a una presión de 0,5 atm y una temperatura de 32°C se introducen 5,1 gramos de hidrogenosulfuro de amonio sólido.
Determinar la composición en el equilibrio así como las presiones parciales de todos los gases, teniendo en cuenta que $K_p = 0,11$ para el equilibrio:
 $HIDROGENOSULFURO \text{ DE AMONIO}_{(sól)} \rightleftharpoons AMONIACO_{(gas)} + SULFURO \text{ DE HIDROGENO}_{(gas)}$

C-03 - A 25°C la constante de equilibrio de la reacción: $NH_4HS_{(s)} \rightleftharpoons NH_{3(s)} + H_2S_{(g)}$ es $1,84 \cdot 10^{-4}$
Calcular las concentraciones de los compuestos gaseosos cuando se alcanza el equilibrio en un recipiente cerrado que contiene un exceso de NH_4HS

C-04 - Al pasar vapor de agua sobre hierro al rojo tiene lugar la siguiente reacción en equilibrio:



A la temperatura de 200°C los componentes gaseosos del equilibrio poseen las siguientes presiones parciales: $P(\text{H}_2\text{O}) = 14.6 \text{ mmHg}$; $P(\text{H}_2) = 95.9 \text{ mmHg}$.

- A) . Cuando la presión parcial del vapor de agua vale 9.3mmHg, ¿Cuál será la del hidrogeno?
B) . Calcular las presiones parciales del hidrogeno y del vapor de agua cuando la presión total del sistema es de 760mmHg.

C-05 - Un vaso contiene dióxido de carbono a una presión de 0,824 atm. Introducimos grafito, que es una forma sólida del carbono, y la presión total aumenta hasta 1,366 atm. Si el proceso químico que ocurre está representado por la ecuación: $\text{CO}_{2(g)} + \text{C}_{(s)} \rightleftharpoons 2 \text{CO}_{(g)}$ calcula la K_p .

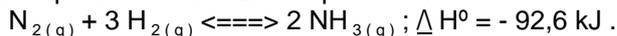
Grupo D: Aplicación del Principio o Ley de Le Chatelier

D-01 - Para la reacción: $\text{N}_{2(g)} + 3 \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NH}_{3(g)}$ $K_p = 4,3 \times 10^{-3}$ a 300°C. a) ¿Cuál es el valor de K_p para la reacción inversa? b) ¿Qué pasaría a las presiones en el equilibrio de N_2 , H_2 y NH_3 , si añadimos un catalizador? c) ¿Qué pasaría a la K_p , si aumentamos el volumen?

D-02 - Se tiene el siguiente equilibrio gaseoso: $2 \text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CO}_2$; $\Delta H = -135 \text{ Kcal}$. Indique de un modo razonado cómo influye sobre el desplazamiento del equilibrio:

- a) Un aumento de la temperatura
b) Una disminución de la presión
c) Un aumento de la concentración de oxígeno

D-03 - En el proceso Haber-Bosch para la síntesis del amoníaco tiene lugar la reacción en fase gaseosa siguiente:



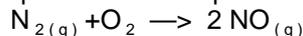
- A) Explique cómo deben variar la presión, el volumen y la temperatura para que el equilibrio se desplace hacia la formación del amoníaco.
B) Comente las condiciones reales de obtención del compuesto en la industria.

Grupo E: Relación entre las constantes de equilibrio y las variables termodinámicas

E-01 - El COCl_2 gaseoso se disocia a 1000°K según la reacción: $\text{COCl}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$.

- a) Calcule K_p cuando la presión de equilibrio es 1 atm y el porcentaje de disociación es del 49,2%
b) Si la energía libre estándar (a 25°C y 1 atm) del equilibrio de disociación es $\Delta G^\circ = +73,1 \text{ kJ}$, calcule las constantes K_p y K_c , para el equilibrio anterior a 25 °C.

E-02 - El óxido nítrico, NO es el óxido de nitrógeno más importante desde el punto de vista biológico pero también es un conocido contaminante atmosférico que se forma en procesos de combustión a elevadas temperaturas según la siguiente reacción:



Se pide:

- a.- El calor de la reacción e indicar si la reacción es exotérmica o endotérmica ¿qué ocurre al aumentar la temperatura?
b.- K_p de la reacción en condiciones estándar y a 1800°K ¿es espontánea la reacción en condiciones estándar
c.- Calcular las presiones parciales de todos los gases en el equilibrio a 1800°K si se mezclan inicialmente N_2 y O_2 a presión de 1 atm cada uno.

Datos: ΔH_f° y ΔG_f° para $\text{NO}_{(g)}$ 90,25 kJ/mol y 86,6 kJ/mol respectivamente.

El valor de R, constante de los gases es 8,31 J/mol K.

E-04 - Calcule K_p a 25°C para la siguiente reacción: $3 \text{C}_2\text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_{6(g)}$.

DATOS: ΔG_f° para $\text{C}_2\text{H}_{2(g)}$ y $\text{C}_6\text{H}_{6(g)}$ son respectivamente 209 y 124,5 KJ/mol ; $R = 8,31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$

Grupo F: Relación entre constantes de equilibrio a diferentes temperaturas

F-01 - (*) A temperatura ambiente el azufre existe como un sólido formado por anillos S_8 pero a elevadas temperaturas se puede producir azufre vapor, S_2 que puede reaccionar con hidrógeno según la siguiente reacción: $H_{2(g)} + S_{2(g)} \rightarrow H_2S_{(g)}$ Si la constante de equilibrio de la reacción a 1023°K y 1473 K es 107 y 4,39 respectivamente, determinar el calor de reacción en este rango de temperatura. DATO: R, constante de los gases = 8,31 J/mol K.

Grupo A: EQUILIBRIOS HOMOGÉNEOS: CALCULO DIRECTO DE CONSTANTES

EQUILIBRIOS - A-01

Un recipiente de 2 litros de capacidad está a 600°C y contiene dióxido de azufre, oxígeno y trióxido de azufre en equilibrio. Sabiendo que el número de moles de dióxido de azufre, en dicho recipiente, es de 0,0064, que la presión parcial del trióxido de azufre es de 0,7585 atm y que la presión total en el mismo es de 1,102 atm, se pide:

- Establecer la reacción ajustada en el equilibrio.
- Calcular el valor de la constante K_p para la reacción a 600°C.
- Calcular el peso de oxígeno contenido en el recipiente.

RESOLUCIÓN:

Las cantidades que nos dan se refieren ya al estado de equilibrio, por lo que dado que disponemos de una presión parcial y de la presión total, vamos a calcular la presión parcial del dióxido de azufre en dicho recipiente de 2 litros a 600°C:

$P_{SO_2} \cdot 2 = 0,0064 \cdot 0,082.873 \Rightarrow P_{SO_2} = 0,229 \text{ atm}$ y dado que la presión total de la mezcla es 1,102 atm, podemos deducir la presión parcial del O_2 :

$$P_{TOTAL} = P_{SO_2} + P_{SO_3} + P_{O_2} ; 1,102 = 0,7585 + 0,229 + P_{O_2} ; P_{O_2} = 0,1145 \text{ atm}$$

y con estas tres presiones parciales podemos calcular ya la K_p para este equilibrio, cuya reacción, ajustada, es:



y para ella, la constante K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = \frac{[SO_3]}{[SO_2] \cdot [O_2]^{1/2}} ; K_p = \frac{0,7585}{0,229 \cdot (0,1145)^{1/2}} = 9,79$$

Para calcular la cantidad de oxígeno en el recipiente, le aplicamos la ecuación general de los gases ya que conocemos su presión parcial (0,1145 atm) , el volumen del recipiente (2 litros) y la temperatura (873°K)

$$0,1145 \cdot 2 = \frac{g_{O_2}}{32} \cdot 0,082.873 ; g_{O_2} = 0,102 \text{ gramos de Oxígeno}$$

EQUILIBRIO - A - 02

La constante de equilibrio para la reacción $H_{2(g)} + CO_{2(g)} \rightleftharpoons H_2O_{(g)} + CO_{(g)}$ es, a 750°C, igual a 0,711. Sabiendo que inicialmente se introducen 0,02 moles de H_2 y 0,02 moles de CO_2 en un recipiente cerrado de 2 litros de capacidad, a 750°C, se pide:

- Calcular cuántos moles de H_2O y de CO existirán una vez alcanzado el equilibrio.
- Si no variamos la temperatura, pero aumentamos la presión, ¿en qué sentido se desplaza el equilibrio? ¿Por qué?
- Si en lugar de ese recipiente, hubiéramos empleado otro de 1 litro, ¿las concentraciones en el equilibrio serían las mismas? ¿y el número de moles? ¿Por qué?
- Si introducimos un catalizador apropiado, ¿qué efecto produce sobre este equilibrio?
- Calcular la K_p de ese equilibrio, a 750°C.

RESOLUCIÓN

a)

	$H_{2(g)} +$	$CO_{2(g)} \rightarrow$	$H_2O_{(g)} +$	$CO_{(g)}$
Nº moles iniciales	0,02	0,02	---	---
Nº moles en equilibrio	0,02 - X	0,02 - X	X	X

$$K_c = \frac{[H_2O] \cdot [CO]}{[H_2] \cdot [CO]}$$

Sustituyendo en la expresión de K_c : $0,711 = \frac{\frac{X}{2} \cdot \frac{X}{2}}{0,02-X \cdot 0,02-X} \implies \sqrt{0,711 = \frac{\frac{X}{2} \cdot \frac{X}{2}}{0,02-X \cdot 0,02-X}}$ y así:

$$0,843 = \frac{X}{0,02 - X}; 0,843 \cdot (0,02 - X) = X; X = 9,15 \cdot 10^{-3} \text{ por lo que la composición en el equilibrio es:}$$

Moles de H_2 y de $CO_2 = 0,02 - 9,15 \cdot 10^{-3} = 0,0108$ moles

Moles de H_2O y de $CO = 9,15 \cdot 10^{-3}$ moles

b) De acuerdo con el Principio de Le Chatelier, los aumentos de presión (o disminuciones del volumen) desplazarán el equilibrio hacia aquel miembro en el cual exista menor número de moles de gas. En este caso en ambos miembros existe el mismo número de moles de gas, por lo que las variaciones de presión o volumen no afectarán a este equilibrio

c) Las variaciones del volumen no afectarán al equilibrio, como ya hemos indicado, por lo que el número de moles

de cada especie en el equilibrio es siempre el mismo.
$$K_c = \frac{\frac{n_{H_2O}}{V} \cdot \frac{n_{CO}}{V}}{\frac{n_{H_2}}{V} \cdot \frac{n_{CO}}{V}} = \frac{n_{H_2O} \cdot n_{CO}}{n_{H_2} \cdot n_{CO}}$$

No obstante, si el volumen se disminuye a la mitad, las concentraciones de todas las especies presentes serán el doble de las correspondientes al recipiente de 2 litros, pues la concentración se obtiene al dividir el n° de moles, que es el mismo, entre el volumen del recipiente, que ahora es la mitad:

d) Los catalizadores son sustancias ajenas a la reacción que actúan sobre ella aumentando o disminuyendo su velocidad al hacer que la reacción evolucione siguiendo otro mecanismo de reacción con formación de complejos activados, etc, pero nunca van a modificar su estado de equilibrio.

La condición de equilibrio en cualquier sistema reaccionante es: $\Delta G = 0$ y dado que la energía libre G , es una función de estado sus variaciones dependerán exclusivamente de los estados inicial y final del sistema por lo que en el caso de la reacción dada esta variación de la energía libre es siempre la misma, independientemente del camino seguido y un catalizador lo único que hace en una reacción es modificar su mecanismo (camino seguido) pero los reactivos u productos son los mismos

e) La relación entre las constantes K_p y K_c es: $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$ Donde $\Delta n = 1 + 1 - 1 - 1 = 0$ y así:

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^0 = K_c = 0,711$$

EQUILIBRIO - A - 03

Al calentar trióxido de azufre a $600^\circ C$ se obtiene una mezcla en equilibrio que contiene $0,0106$ moles/L de SO_3 , $0,0033$ moles/L de SO_2 y $0,0016$ moles/L de O_2 . Calcular: a) La constante de equilibrio K_c b) La constante de equilibrio K_p e) Qué efecto producirá sobre este equilibrio un aumento de la presión total? ¿Por qué? ¿Y la adición de un catalizador? ¿Por qué?

RESOLUCIÓN

La reacción en equilibrio es: $2 SO_3 \rightleftharpoons 2 SO_2 + O_2$

Y la expresión de la constante K_c para este equilibrio: $K_c = \frac{[SO_2]^2 \cdot [O_2]}{[SO_3]^2}$ y puesto que nos dan las

concentraciones de las tres especies presentes en el equilibrio, se sustituye directamente, y nos queda:

$$K_c = \frac{0,0033^2 \cdot 0,0016}{0,0106^2}; K_c = 1,55 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/L}$$

El valor de la constante K_p lo obtenemos a partir de la relación entre las dos constantes de equilibrio K_p y K_c ,

que es: $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$; y así: $K_p = 1,55 \cdot 10^{-4} \cdot (0,082 \cdot 873)^1$; **$K_p = 0,011 \text{ atm}$**

- b) De acuerdo con el Principio de Le Chatelier, un aumento de la presión total en un sistema en equilibrio desplazará éste hacia el miembro donde existan menor número de moles gaseosas, en este caso lo desplazará hacia la izquierda, es decir, la disociación del SO_3 será menor si se aumenta la presión
- C) La adición de un catalizador a un sistema en equilibrio no producirá efecto alguno sobre él ya que los catalizadores solamente modifican la energía de activación de la reacción, haciendo que ésta modifique su velocidad, pero no afectan al equilibrio en sí

EQUILIBRIO - A-04

En un matraz cerrado de 5 litros de capacidad y a la presión de 1 atmósfera, se calienta una muestra de dióxido de nitrógeno hasta la temperatura constante de 327°C , con lo que se disocia, según la reacción: $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$. Una vez alcanzado el equilibrio, se enfría el matraz (con lo que se paraliza la reacción) y se analiza la mezcla, encontrando que contiene: 3,45 g de NO_2 , 0,60 g de NO y 0,30 g de O_2 . Calcular el valor de la constante de equilibrio K_c de la reacción de disociación del NO_2 , a dicha temperatura. (Datos: P.A.: O = 16, N=14.)

RESOLUCIÓN:

El equilibrio que tiene lugar es: $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$, cuya constante K_c es: $K_c = \frac{[\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]}{[\text{NO}_2]^2}$

por tanto, dado que conocemos las cantidades de cada especie existentes en el equilibrio, tenemos:

$$[\text{NO}_2] = \frac{3,45}{46,5} = 0,015 \text{ Molar} \quad [\text{NO}] = \frac{0,60}{30,5} = 0,004 \text{ Molar} \quad [\text{O}_2] = \frac{0,30}{32,5} = 0,0019 \text{ Molar}$$

Y así: $K_c = \frac{[0,004]^2 \cdot [0,0019]}{[0,015]^2}$; $K_c = 1,33 \cdot 10^{-4}$

EQUILIBRIO- A-05

El oxígeno y el ozono forman una mezcla en equilibrio según la siguiente reacción: $3\text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{O}_{3(g)}$. En el equilibrio, la presión parcial del O_3 es 0,44 atm y la presión total es 1,60 atm. Calcule K_p

RESOLUCIÓN

Las presiones parciales en el equilibrio son: $\text{O}_3 = 0,44 \text{ atm}$
 $\text{O}_2 = 1,60 - 0,44 = 1,16 \text{ atm}$

La expresión de la constante K_p para este equilibrio: $3\text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{O}_{3(g)}$. Es

$$K_p = \frac{[P_{\text{O}_3}]^2}{[P_{\text{O}_2}]^3}$$
; por lo que será: $K_p = \frac{0,44^2}{1,16^3}$; $K_p = 0,124 \text{ atm}^{-1}$

Grupo B: EQUILIBRIOS HOMOGÉNEOS: CALCULO DE CONSTANTES DE EQUILIBRIO

EQUILIBRIOS-B01

Se llena un matraz de 1 litro de N_2O_4 en condiciones normales. Cuando se calienta a $25^\circ C$ la presión aumenta hasta 1,65 atm debido a la disociación del gas en NO_2 . Calcular el grado de disociación así como la constante de equilibrio

RESOLUCIÓN:

La cantidad inicial que ponemos de N_2O_4 la calculamos aplicando la ecuación general de los gases:

$$1.1 = n_{N_2O_4} \cdot 0,082.273 \Rightarrow n_{N_2O_4} = 0,0447 \text{ moles de } N_2O_4 \text{ iniciales}$$

Y el equilibrio nos queda, por tanto:

	N_2O_4	\rightleftharpoons	$2 NO_2$
INICIAL	447		----
EN EQUILIBRIO	$0,0447 - X$		$2.X$

Siendo "X" el número de moles de N_2O_4 que se disocian; por lo que se formarán $2.X$ moles de NO_2

Dado que conocemos la presión total en el equilibrio, podremos calcular el número total de moles de gas en el equilibrio aplicando la ecuación general de los gases, aunque este número total de moles es también igual a: $0,0447 - X + 2.X = 0,0447 + X$; donde aplicándole la ecuación general de los gases a este número total de moles nos queda: $1,65 \cdot 1 = (0,0447 + X) \cdot 0,082.298 \Rightarrow X = 0,0228 \text{ moles de } N_2O_4 \text{ que se disocian}$

por lo que el número de moles de cada especie presentes en el equilibrio son:

N_2O_4 : $0,0447 - X = 0,0447 - 0,0228 = 0,0219$ moles de N_2O_4 en el equilibrio

NO_2 : $2.X = 2 \cdot 0,0228 = 0,0456$ moles de NO_2 en el equilibrio

La constante de equilibrio es: $K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$; $K_c = \frac{\left[\frac{0,0456}{1}\right]^2}{\left[\frac{0,0219}{1}\right]} = 0,095 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$

y el grado de disociación se calcula teniendo en cuenta que de la cantidad inicial de N_2O_4 (0,0447 moles) se han disociado 0,0228 moles:

$$\left. \begin{array}{l} 0,0447 \text{ moles } N_2O_4 \text{ --- } 0,0228 \text{ moles disociadas} \\ 1 \text{ mol} \text{ ---- } \alpha \end{array} \right\} \alpha = 0,51 \text{ (51\%)}$$

EQUILIBRIO - B-02

La constante de equilibrio K_p para la reacción: $CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + H_{2(g)}$ tiene un valor de 0,63 a $986^\circ C$. A dicha temperatura se introducen, en un recipiente cerrado y vacío, un mol de vapor de agua y tres moles de monóxido de carbono, siendo la presión resultante, nada más añadir estos moles, de 2 atm. Se desea conocer:

- El volumen del recipiente.
- La presión total en el recipiente cuando se alcanza el equilibrio.
- El número de moles de hidrógeno que existirán en las condiciones del apartado b)

RESOLUCIÓN

En el momento inicial, tenemos 4 moles de gas (1 de vapor de agua y 3 de monóxido de carbono) a $963^\circ C$ y 2 atm de presión, por lo que el volumen puede calcularse por medio de la ecuación general de los gases:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow 2 \cdot V = 4.0,082.1259 \Rightarrow V = 206,476 \text{ litros}$$

Además, dado que en la reacción del equilibrio no hay variación del número de moles entre reactivos y productos, resultará que las constantes K_c y K_p tienen el mismo valor:

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{1+1-1-1} \Rightarrow K_p = K_c \cdot (RT)^0 \Rightarrow K_p = K_c$$

podemos utilizar la expresión de la K_c para determinar la composición en el equilibrio:

Nº de moles	CO +	H ₂ O	<====>	CO ₂ +	H ₂	Llamando x al nº de moles de CO que reaccionan, también reaccionarán x moles de agua y se formarán x moles de dióxido de carbono y de hidrógeno
Inicial	3	1		---	---	
En el equilibrio	3 - x	1 - x		x	x	

Partiendo de la expresión que nos da el valor de la constante K_c , tenemos:

$$K_c = \frac{[CO] \cdot [H_2O]}{[CO_2] \cdot [H_2]}; 0,63 = \frac{\frac{x}{206,47} \cdot \frac{x}{206,47}}{\frac{3-x}{206,47} \cdot \frac{1-x}{206,47}}; 0,63 = \frac{x^2}{(3-x)(1-x)}$$

donde al resolver la ecuación de segundo grado que nos queda: $(3-x)(1-x)=0,63 \cdot x^2 \Rightarrow 0,37 \cdot x^2 - 4x + 3=0$ obtenemos dos soluciones: $X=10$, la cual no es válida ya que ello supondría que nos quedarían cantidades de CO y agua negativas (3 - 10) y (1 - 10), mientras que la otra solución es $x=0,81$, la cual sí es válida, por lo que la composición del sistema en equilibrio es:

$$\begin{aligned} CO &= 3 - 0,81 = 2,19 \text{ moles} \\ H_2O &= 1 - 0,81 = 0,19 \text{ moles} \\ H_2 &= CO_2 = 0,81 \text{ moles} \end{aligned}$$

La presión total cuando se alcanza el equilibrio se puede determinar aplicando la ecuación general de los gases para el número total de moles de gas, aunque en este caso tenemos que: $n = (3-x)+(1-x)+x+x = 4$, es decir, que como ya habíamos dicho, no hay variación del número total de moles, y por tanto la presión no cambiará, será la misma que había inicialmente: **2 atm**

EQUILIBRIOS - B-03

Se introducen, en un recipiente de 2L, tres moles del compuesto A y un mol del compuesto B. Cuando se calienta a 200°C se establece el siguiente equilibrio: $A(g) + 3B(g) \rightleftharpoons 2C(g)$.

Sabiendo que cuando se alcanza el equilibrio los moles de B son los mismos que los de C, calcular:
- K_p , K_c y la presión parcial del compuesto B

RESOLUCIÓN

Las cantidades iniciales y cuando se establece el equilibrio para este sistema son:

	A (g) +	3B (g)	<====>	2C (g).
Cantidades iniciales	3 moles	1 mol		-----
Cantidades en equilibrio	3 - X	1 - 3X		2X

Si definimos la "cantidad de conversión" X como el número de moles del reactivo A que reaccionan, cuando se alcance el equilibrio, nos quedarán (3 - x) moles de A, mientras que del reactivo B, dado que de acuerdo con la estequiometría de la reacción, por cada mol de A que reacciona lo hacen 3 moles de B, para que reaccionen X moles de A, lo tienen que hacer $3X$ moles de B, por lo que de este reactivo nos quedarán en el equilibrio (1- $3X$). Mientras que del producto de reacción C, dado que por cada mol de A que reacciona se forman 2 moles de C, si

han reaccionado X moles de A, se formarán 2X moles de C.

Puesto que se nos indica que cuando se alcanza el equilibrio el número de moles de B es igual al número de moles de C, tenemos que:

$$N^{\circ} \text{ moles de B} = N^{\circ} \text{ moles de C} \implies 1 - 3X = 2X; \text{ de donde } 1 = 5X \Rightarrow X = \frac{1}{5} = 0,2$$

De esta forma las cantidades en el equilibrio de los tres componentes son:

$$N^{\circ} \text{ moles de A} \implies 3 - X = 3 - 0,2 = \mathbf{2,8 \text{ moles de A}}$$

$$N^{\circ} \text{ moles de B} \implies 1 - 3X = 1 - 3 \cdot 0,2 = 1 - 0,6 = \mathbf{0,4 \text{ moles de B}}$$

$$N^{\circ} \text{ moles de C} \implies 2 \cdot X = 2 \cdot 0,2 = \mathbf{0,4 \text{ moles de C}}$$

Para calcular la presión parcial de B, le aplicamos la ecuación general de los gases ideales, teniendo en cuenta que tenemos 0,4 moles en un recipiente de 2 litros a una temperatura de 200°C (= 473K)

$$P_B \cdot 2 = 0,4 \cdot 0,082 \cdot 473 \Rightarrow P_B = 7,757 \text{ atm}$$

El valor de la constante de equilibrio Kc es: $K_C = \frac{[C]^2}{[A] \cdot [B]^3}; K_C = \frac{\left[\frac{0,4}{2}\right]^2}{\left[\frac{2,8}{2}\right] \cdot \left[\frac{0,4}{2}\right]^3} = 3,57 \text{ (mol/litro)}^{-2}$

Para determinar Kp acudimos a la expresión que nos relaciona ambas constantes:

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta \nu} = 3,57 \cdot (0,082 \cdot 473)^{2-3-1} = 3,57 \cdot (0,082 \cdot 473)^{-2} = 2,37 \cdot 10^{-3} \text{ atm}^{-2}$$

EQUILIBRIOS - B04

En un matraz de 10 litros se introducen 62,55 g de pentacloruro de fósforo. Se hace el vacío en el recipiente y se calienta a 249°C, con lo que el pentacloruro de fósforo pasa primero a estado de vapor y después parte de él se disocia dando cloro y tricloruro de fósforo. La presión es entonces de 2,14 atm. Calcular: a) El valor de la constante Kc y el número de moles de cada compuesto cuando se alcanza el equilibrio.

RESOLUCIÓN

El número de moles de P Cl₅ que se introducen inicialmente en el matraz son: $n = \frac{62,55}{208,5} = 0,3 \text{ moles}$. De

esta forma, el equilibrio que se establece es:

	P Cl ₅	<====>	P Cl ₅ P Cl ₃ +	Cl ₂
Moles iniciales	0,3		-----	-----
Moles en equilibrio	0,3 - X		X	X

Siendo X el número de moles de P Cl₅ que se disocian, y, dada la estequiometría de la reacción, es también el número de moles de P Cl₃ y de Cl₂ que se forman.

Puesto que nos dan la presión que existe cuando se alcanza el equilibrio, será la debida al número total de moles de gas existentes en dicho equilibrio, que son: **(0,3 - X) + X + X = (0,3 + X) moles totales en equilibrio**

y a este n° total de moles le aplicamos la ecuación general de los gases:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \implies 2,14 \cdot 10 = (0,3 + X) \cdot 0,082 \cdot 522; \quad \mathbf{X = 0,2 \text{ moles}}$$

Así, el número de moles de cada especie en el equilibrio es:

$$\mathbf{P Cl_5: 0,3 - 0,2 = 0,1 \text{ moles de P Cl}_5}$$

$$\mathbf{P Cl_3: 0,2 \text{ moles de P Cl}_3}$$

$$\mathbf{Cl_2: 0,2 \text{ moles de Cl}_2}$$

Y con estos datos se determina ya el valor de la constante de equilibrio K_p :

$$K_c = \frac{[PCl_3] \cdot [Cl_2]}{[PCl_5]} \implies K_c = \frac{\left(\frac{0,2}{10}\right) \cdot \left(\frac{0,2}{10}\right)}{\left(\frac{0,1}{10}\right)} \implies \mathbf{K_c = 0,04}$$

EQUILIBRIO - B05

Una mezcla gaseosa está constituida inicialmente por 7,9 moles de hidrógeno y 5,3 moles de yodo en estado de vapor. Se calienta hasta 450°C y se llega al equilibrio habiéndose formado 9,52 moles de HI.

En un segundo proceso, a la citada temperatura y en un volumen de 2 litros, se introducen 0,02 moles de hidrógeno y 0,02 moles de yodo.

A) Calcule la constante de equilibrio a 450°C de la reacción: $H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2 HI_{(g)}$

B) ¿Cual será el grado de disociación en el segundo proceso?

RESOLUCIÓN

Con los datos del primer proceso podemos calcular el valor de la constante de equilibrio para la reacción dada, los cuales tendremos que utilizarlos en el segundo proceso.

	$H_2 +$	I_2	\rightleftharpoons	$2 HI$	
Inicial	7,9	5,3		---	de donde: $x = \frac{9,52}{2} = 4,76$
En equilibrio	$7,9 - x$	$5,3 - x$		$2x = 9,52$	

La constante de equilibrio K_c es: $K_c = \frac{[KI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]}$; $K_c = \frac{\left[\frac{9,52}{V}\right]^2}{\left[\frac{7,9 - 4,72}{V}\right] \cdot \left[\frac{5,3 - 4,72}{V}\right]}$; $\mathbf{K_c = 53,45}$

Para el segundo proceso tenemos:

	$H_2 +$	I_2	\rightleftharpoons	$2 HI$
Inicial	0,02	0,02		---
En equilibrio	$0,02 - x$	$0,02 - x$		$2x$

siendo $x = n^\circ$ de moles de H_2 que reaccionan, y que es igual también al n° de moles de I_2 que reaccionan

Teniendo en cuenta que conocemos el valor de la constante de equilibrio, que es única para cada temperatura:

es: $K_c = \frac{[KI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]}$; $53,45 = \frac{\left[\frac{2 \cdot x}{V}\right]^2}{\left[\frac{0,02 - x}{V}\right] \cdot \left[\frac{0,02 - x}{V}\right]}$; $53,45 = \frac{4 \cdot x^2}{(0,02 - x)^2}$ la cual, para simplificarla, le

hacemos la raíz cuadrada, y nos quedará: $\sqrt{53,45} = \frac{2 \cdot x}{0,02 - x}$; $7,31 = \frac{2 \cdot x}{0,02 - x}$

$7,31 \cdot (0,02 - x) = 2x$; $0,146 = 9,31 \cdot x$; $x = 0,0157$ que es el n° de moles transformadas. Por tanto, el n° de moles de cada especie en el equilibrio es:

$H_2 = I_2 = 0,02 - 0,0157 = 0,0043$ moles de H_2 y de I_2 existentes en el equilibrio

$HI = 2 \cdot 0,0157 = 0,0314$ moles de HI existentes en el equilibrio

El grado de transformación lo determinamos teniendo en cuenta que de cada 0,02 moles iniciales que teníamos de H_2 han reaccionado 0,0157, y así:

$$\% \text{ transformado} = \frac{0,0157}{0,02} \cdot 100 = \mathbf{78,53\%}; \alpha = \mathbf{0,7853}$$

EQUILIBRIO - B-06

Un volumen de 1 litro de una mezcla de dióxido de azufre y oxígeno con una relación molar de 3:1 alcanza, en presencia de un catalizador, el siguiente equilibrio: $2 \text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{SO}_{3(g)}$; Calcular:

- El valor de la constante de equilibrio K_p si a la presión de 4 atm se ha transformado el 30% del SO_2 en SO_3
- Manteniendo las mismas condiciones de presión y temperatura y con una relación molar inicial de SO_2 y O_2 de 1:1, justificar si el porcentaje de SO_2 transformado es mayor, menor o igual que en caso del apartado a)

RESOLUCIÓN

De acuerdo con la estequiometría de la reacción, tenemos que:

	$2 \text{SO}_{2(g)} +$	$\text{O}_{2(g)}$	\rightleftharpoons	$2 \text{SO}_{3(g)}$
Inicial	3 moles	1 mol		---
En equilibrio				

Si se transforma el 30% del SO_2 , dado que teníamos 3 moles iniciales, se habrán transformado:

$$\frac{30}{100} \cdot 3 = 0,9 \text{ moles de } \text{SO}_2 \text{ transformadas. Por tanto las cantidades que tendremos en el equilibrio serán:}$$

SO_2 : $3 - 0,90 = 2,10$ moles de SO_2 habrá en el equilibrio

O_2 : Dado que según la estequiometría de la reacción cada 2 moles de SO_2 reaccionan con 1 mol de O_2 , se habrán gastado la mitad de moles de O_2 que de SO_2 : $\frac{1}{2} \cdot 0,9 = 0,45$ moles de O_2 gastadas, por lo que en el equilibrio tendremos: $1 - 0,45 = 0,65$ moles de O_2 habrá en el equilibrio

SO_3 : De acuerdo con la estequiometría de la reacción, cada 2 moles de SO_2 que reaccionan se forman 2 moles de SO_3 , por lo que si se han transformado 0,90 moles de SO_2 , se habrán formado 0,90 moles de SO_3

La expresión de la constante de equilibrio K_p es: $K_p = \frac{(P_{\text{SO}_3})^2}{(P_{\text{SO}_2})^2 \cdot P_{\text{O}_2}}$ y las presiones parciales de cada gas

las calculamos teniendo en cuenta la Ley de Dalton de las presiones parciales: $P_i = X_i \cdot P_{\text{TOTAL}}$; así tenemos:

Nº total de moles en el equilibrio = $2,10 + 0,65 + 0,90 = 3,65$ moles totales en el equilibrio. Así:

$$P_{\text{SO}_2} = P_{\text{TOTAL}} \cdot \frac{n_{\text{SO}_2}}{n_{\text{TOTAL}}} = 4 \cdot \frac{2,10}{3,65} = 2,30 \text{ atm}$$

$$P_{\text{O}_2} = P_{\text{TOTAL}} \cdot \frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{TOTAL}}} = 4 \cdot \frac{0,65}{3,65} = 0,71 \text{ atm} \quad \text{Y así } K_p = \frac{0,99^2}{2,30^2 \cdot 0,71} \Rightarrow K_p = 0,26 \text{ atm}^{-1}$$

$$P_{\text{SO}_3} = P_{\text{TOTAL}} \cdot \frac{n_{\text{SO}_3}}{n_{\text{TOTAL}}} = 4 \cdot \frac{0,90}{3,65} = 0,99 \text{ atm}$$

- Si partiéramos de una relación molar 1:1, tendríamos menos cantidad de SO_2 que en el primer caso, por lo que para que mantuviera el valor de la constante de equilibrio, dado que en el denominador habrá una cantidad más pequeña, en el numerador también debe haber una cantidad más pequeña que la del primer caso, por lo que la cantidad transformada debe ser menor que antes.

EQUILIBRIO - B-07

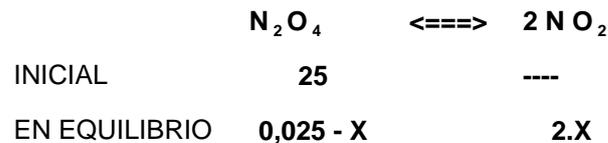
En un recipiente cerrado de 0,5 litros, en el cual se ha hecho el vacío, se introducen 2,3 g de tetraóxido de dinitrógeno. A la temperatura de 35°C, se alcanza el equilibrio: $\text{N}_2\text{O}_{4(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO}_{2(g)}$; Sabiendo que el valor de la constante de equilibrio K_c a 35°C es 0,01, calcular:

- El valor de K_p para este equilibrio a 35°C
- El grado de disociación del tetraóxido de dinitrógeno
- La presión total en el equilibrio

RESOLUCIÓN

El número inicial de moles que introducimos en el recipiente es: $n = \frac{g}{P_m} = \frac{2,3}{92}$; $n = 0,025$ moles

Y el equilibrio nos queda, por tanto:



Siendo "X" el número de moles de N_2O_4 que se disocian; por lo que se formarán $2.X$ moles de NO_2 y para calcular su valor, hemos de tener en cuenta la expresión de la constante de equilibrio K_c , cuyo valor nos dan, y que es:

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}; 0,01 = \frac{\left(\frac{2.x}{0,5}\right)^2}{\frac{0,025 - x}{0,5}}; 4.x^2 + 0,005.x - 0,000125 = 0; x = 4,993 \cdot 10^{-3}$$

a) El valor de la constante K_p la sacamos de la relación entre ambas constantes para este equilibrio, que es:

$$K_p = K_c \cdot (R.T)^{\Delta n}; K_p = 0,01 \cdot (0,082 \cdot 308)^{2-1}; \mathbf{K_p = 0,253 \text{ atm}}$$

b) El grado de disociación lo obtenemos teniendo en cuenta que de las 0,025 moles iniciales se han disociado

$$4,993 \cdot 10^{-3}, \text{ y así: } \alpha = \frac{4,99 \cdot 10^{-3}}{0,025}; \mathbf{\alpha = 0,1996}$$

c) Para el cálculo de la presión total en el equilibrio, hemos de conocer el número total de moles en el equilibrio, que es:

$$N^\circ \text{ moles de } N_2O_4 = 0,025 - x = 0,025 - 4,993 \cdot 10^{-3} = 0,020007 \text{ moles de } N_2O_4$$

$$N^\circ \text{ moles de } NO_2 = 2 \cdot x = 2 \cdot 4,993 \cdot 10^{-3} = 9,986 \cdot 10^{-3} \text{ moles de } NO_2$$

Y por tanto, el nº total de moles en el equilibrio es $= 0,020007 + 9,986 \cdot 10^{-3} = 0,029993$ moles totales.

Así, aplicando la ecuación general de los gases ideales:

$$P.V = n.R.T; P \cdot 0,5 = 0,029993 \cdot 0,082 \cdot 308, \text{ de donde obtenemos que: } \mathbf{P = 1,515 \text{ atm}}$$

EQUILIBRIO - B-08

La constante de equilibrio K_c para la reacción $H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$ es 55,3 a 700 K. Se pide:

- Explicar lo que ocurrirá al mezclar esas tres sustancias en un recipiente cerrado, a esa temperatura, teniendo en cuenta que sus presiones parciales iniciales son: p del $IH = 0,70$ atm; p del $H_2 = 0,02$ atm; p del $I_2 = 0,02$ atm.
- Calcular las respectivas presiones parciales en el equilibrio. Datos: R (constante universal de los gases) $= 0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

RESOLUCIÓN

Cuando se establece el equilibrio las concentraciones de todas las especies que intervienen en él deben

cumplir la expresión de la Constante de equilibrio, $K_p = \frac{P_{HI}^2}{P_{H_2} \cdot P_{I_2}}$ por lo que en este caso, tendremos:

$$K_p = \frac{[0,7]^2}{[0,02] \cdot [0,02]} = 1225, \text{ por lo que como } \mathbf{1225 \gg K_p}, \text{ el equilibrio debe desplazarse hacia la izquierda.}$$

Dado que en las reacciones intervienen moles, vamos a determinar tanto el número de moles de las tres especies como la constante Kc, y así: (*)

La constante Kc es: $K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}$; como $\Delta n = 0 \implies K_c = K_p = 55,3$

y el número de moles/litro de cada especie, calculado por medio de la ecuación general de los gases, es:

$$\begin{aligned} \text{HI} &: 0,70 = [\text{HI}] \cdot 0,082 \cdot 700; [\text{HI}] = 1,22 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \\ \text{H}_2 &: 0,02 = [\text{H}_2] \cdot 0,082 \cdot 700; [\text{H}_2] = 3,484 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \\ \text{I}_2 &: 0,02 = [\text{I}_2] \cdot 0,082 \cdot 700; [\text{I}_2] = 3,484 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

por tanto el equilibrio es:

	$\text{H}_2 +$	I_2	\rightleftharpoons	2HI
Inicial	$3,484 \cdot 10^{-4}$	$3,484 \cdot 10^{-4}$		$1,22 \cdot 10^{-2}$
En equilibrio	$3,484 \cdot 10^{-4} + X$	$3,484 \cdot 10^{-4} + X$		$1,22 \cdot 10^{-2} - 2X$

siendo X = n° de mol/L de H₂ formados, por lo que se formarán también X moles de I₂ y se deben descomponer 2X moles/L de HI, de acuerdo con la estequiometría de la reacción; así, la expresión de la constante de equilibrio

$$\text{es: } K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}; 55,3 = \frac{(1,22 \cdot 10^{-2} - 2X)^2}{(3,484 \cdot 10^{-4} + X) \cdot (3,484 \cdot 10^{-4} + X)}; 55,3 = \frac{(1,22 \cdot 10^{-2} - 2X)^2}{(3,484 \cdot 10^{-4} + X)^2} \text{ donde para}$$

resolver esta ecuación podemos simplificar esta expresión haciendo la raíz cuadrada de toda ella, y quedará:

$$\sqrt{55,3} = \frac{(1,22 \cdot 10^{-2} - 2X)}{(3,484 \cdot 10^{-4} + X)}; 7,436 = \frac{1,22 \cdot 10^{-2} - 2X}{3,484 \cdot 10^{-4} + X} \text{ que es ya una ecuación de primer grado:}$$

$$7,436 \cdot (3,484 \cdot 10^{-4} + X) = 1,22 \cdot 10^{-2} - 2X \implies 2,591 \cdot 10^{-3} + 7,436 \cdot X = 1,22 \cdot 10^{-2} - 2X$$

$9,436 \cdot X = 9,609 \cdot 10^{-3}$; $X = 1,02 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ A partir de este dato, determinamos ya las concentraciones de las tres especies en el equilibrio así como las correspondientes presiones parciales por medio de la ecuación general de los gases ideales

$$\text{HI} = 8,773 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 1,02 \cdot 10^{-3} = 1,02 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}; P = 7,309 \cdot 10^{-3} \cdot 0,082 \cdot 700 = \mathbf{0,583 \text{ atm}}$$

$$\text{H}_2 = \text{I}_2 = 3,484 \cdot 10^{-4} + 1,02 \cdot 10^{-3} = 1,368 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}; P = 1,368 \cdot 10^{-3} \cdot 0,082 \cdot 700 = \mathbf{0,0785 \text{ atm}}$$

(*) Al tratarse de un equilibrio en el cual no hay variación del n° de moles y por tanto $K_p = K_c$ podríamos haber realizado los cálculos directamente con las presiones parciales, llamándole en este caso X al n° de atm que aumentaría la presión del H₂, que es la misma para el I₂, mientras que en el caso del HI, su presión parcial disminuiría 2.X atm. Así, nos quedaría:

	$\text{H}_2 +$	I_2	\rightleftharpoons	2HI
Inicial	0,02	0,02		70
En equilibrio	$0,02 + X$	$0,02 + X$		$0,70 - 2X$

$$\text{y la constante } K_p \text{ en este caso es: } K_p = \frac{P_{\text{HI}}^2}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{I}_2}}; 55,3 = \frac{(0,70 - 2X)^2}{(0,02 + X) \cdot (0,02 + X)} \text{ y en esta expresión}$$

realizamos las mismas operaciones que en el caso anterior, quedándonos: $7,436 \cdot (0,02 + X) = 0,70 - 2 \cdot X$; $X = 0,0584 \text{ atm}$; por tanto las presiones parciales en el equilibrio de las tres especies presentes serán:

$$\text{HI: } 0,70 - 2 \cdot X = 0,70 - 2 \cdot 0,0584 = \mathbf{0,583 \text{ atm}}; \text{ H}_2 = \text{I}_2 = 0,02 + X = 0,02 + 0,0584 = \mathbf{0,0784 \text{ atm}}$$

EQUILIBRIO - B-09

En un recipiente de 10 litros y a cierta temperatura, el PCl₅ se disocia en PCl₃ y Cl₂ comprobando que las concentraciones en el equilibrio son, en Mol/L :0,81, 0,2 y 0,2 respectivamente. Determina: a) El valor de la constante de equilibrio Kc a esa temperatura; b) Si una vez que se ha alcanzado el equilibrio en las condiciones iniciales, se añaden 2 moles de PCl₅, calcule las nuevas concentraciones en el equilibrio (de

PCl_5 , PCl_3 y Cl_2), expresadas en mol/L; c) Determine las nuevas concentraciones en el equilibrio (de PCl_5 , PCl_3 y Cl_2), expresadas en mol/L si una vez que éste se ha alcanzado en las condiciones iniciales, se añaden 2 moles de Cl_2 , d) Calcule las nuevas concentraciones en el equilibrio cuando el volumen se reduce a 5 litros

RESOLUCIÓN

La constante Kc para el equilibrio $\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$ viene dada por la expresión:

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} \text{ por lo que en este caso: } K_c = \frac{0,2 \cdot 0,2}{0,81}; \quad K_c = 0,049$$

El nº de moles iniciales de cada especie en el equilibrio inicial s:

$$\text{PCl}_5 \Rightarrow n = 0,81 \text{ mol/L} \cdot 10 \text{ L} = 8,1 \text{ moles}$$

$$\text{PCl}_3 \Rightarrow n = 0,2 \text{ mol/L} \cdot 10 \text{ L} = 2 \text{ moles}$$

$$\text{Cl}_2 \Rightarrow n = 0,2 \text{ mol/L} \cdot 10 \text{ L} = 2 \text{ moles}$$

b) Si se introduce una cierta cantidad de PCl_5 en el estado de equilibrio, éste se desplazará en el sentido que se contrarreste la modificación introducida, de acuerdo con el principio de Le Chatelier, por lo que en este caso, se desplazará hacia la derecha hasta que vuelva a cumplirse la expresión de Kc:

El nº de moles iniciales de cada especie es: $\text{PCl}_5 \Rightarrow n = 8,1 \text{ moles} + 2 \text{ moles que se añaden} = 10,1 \text{ moles}$;

$$\text{PCl}_3 \Rightarrow n = 2 \text{ moles}; \quad \text{Cl}_2 \Rightarrow n = 2 \text{ moles}$$

	$\text{PCl}_5 \rightleftharpoons$	$\text{PCl}_3 +$	Cl_2
Inicial	10,1	2	2
En equilibrio	10,1 - X	2 + X	2 + X

Siendo X = nº de moles de PCl_5 que se reaccionan, y que de acuerdo con la estequiometría de la reacción es también el nº de moles de PCl_3 y de Cl_2 que se forman de cada uno, por lo que su valor debe ser tal que ninguna de las tres especies tenga nº negativo de moles: $-2 < X < 10,1$

La expresión de Kc ahora es:
$$0,049 = \frac{\left(\frac{2+X}{10}\right) \cdot \left(\frac{2+X}{10}\right)}{\left(\frac{10,1-X}{10}\right)} \Rightarrow 0,049 = \frac{(2+X) \cdot (2+X)}{10 \cdot (10,1-X)}$$

$$0,049 \cdot 10 \cdot (10,1-X) = (2+X) \cdot (2+X) \Rightarrow X^2 + 4,49X - 0,949 = 0 \quad X = 0,20 \text{ (Es el único resultado válido ya que el otro } X = -4,69 \text{ haría que tuviéramos cantidades negativas de } \text{Cl}_2 \text{ y de } \text{PCl}_3 \text{)}$$

Así, las concentraciones de las tres especies en el equilibrio son:

$$[\text{PCl}_5] = \frac{10,1-0,2}{10}; \quad [\text{PCl}_5] = 0,99 \text{ mol/l} \quad [\text{PCl}_3] = \frac{2+0,2}{10}; \quad [\text{PCl}_3] = 0,22 \text{ mol/l} \quad [\text{Cl}_2] = \frac{2+0,2}{10};$$

$$[\text{Cl}_2] = 0,22 \text{ mol/l}$$

c) Si se introduce una cierta cantidad de Cl_2 en el estado de equilibrio, éste se desplazará en el sentido que se contrarreste la modificación introducida, de acuerdo con el principio de Le Chatelier, por lo que en este caso, se desplazará hacia la izquierda hasta que vuelva a cumplirse la expresión de Kc:

El nº de moles iniciales de cada especie es: $\text{PCl}_5 \Rightarrow n = 8,1 \text{ moles}$; $\text{PCl}_3 \Rightarrow n = 2 \text{ moles}$;

$$\text{Cl}_2 \Rightarrow n = 2 \text{ moles} + 2 \text{ moles que se añaden} = 4 \text{ moles}$$

	$\text{PCl}_5 \rightleftharpoons$	$\text{PCl}_3 +$	Cl_2
Inicial	8,1	2	2
En equilibrio	8,1 + X	2 - X	2 + 2 - X

Siendo X = nº de moles de PCl_5 que se forman, y que de acuerdo con la estequiometría de la reacción es también el nº de moles de PCl_3 y de Cl_2 que reaccionan, por lo que su valor debe ser tal que ninguna de las tres especies tenga nº negativo de moles: $-8,1 < X < 2$

La expresión de Kc ahora es:
$$0,049 = \frac{\left(\frac{2-X}{10}\right) \cdot \left(\frac{4-X}{10}\right)}{\left(\frac{8,1+X}{10}\right)} \Rightarrow 0,049 = \frac{(2-X) \cdot (4-X)}{10 \cdot (8,1+X)}$$

$0,049 \cdot 10 \cdot (8,1+X) = (2-X) \cdot (4-X) \implies X^2 - 6,49 \cdot X + 4,031 = 0$. **X = 0,70** (Es el único resultado válido ya que el otro $X=5,79$) haría que tuvieramos cantidades negativas de Cl_2 y de $P Cl_3$)

Así, las concentraciones de las tres especies en el equilibrio son:

$$[PCl_5] = \frac{8,1+0,7}{10}; [P Cl_5] = 0,88 \text{ mol/l} \quad [PCl_3] = \frac{2-0,7}{10}; [P Cl_3] = 0,13 \text{ mol/l} \quad [Cl_2] = \frac{4-0,7}{10};$$

$$[Cl_2] = 0,33 \text{ mol/l}$$

d) Finalmente, si el volumen se reduce a 5 litros el equilibrio se desplazará en el sentido que se contrarreste la modificación introducida, de acuerdo con el principio de Le Chatelier, por lo que en este caso, se desplazará hacia la izquierda pues hay menor número de moles de gas, hasta que vuelva a cumplirse la expresión de K_c . El n^0 inicial de moles de cada especie es: $P Cl_5 \implies n = 8,1$ moles; $P Cl_3 \implies n = 2$ moles; $Cl_2 \implies n = 2$ moles

	$PCl_5 \rightleftharpoons$	$P Cl_3 +$	Cl_2
Inicial	81	2	2
En equilibrio	$8,1 + X$	$2 - X$	$2 - X$

Siendo $X = n^0$ de moles de $P Cl_5$ que se forman, y que de acuerdo con la estequiometría de la reacción es también el n^0 de moles de $P Cl_3$ y de Cl_2 que reaccionan, por lo que su valor debe ser tal que ninguna de las tres especies tenga n^0 negativo de moles: $-8,1 < X < 2$

La expresión de K_c ahora es: $0,049 = \frac{\left(\frac{2-X}{5}\right) \cdot \left(\frac{2-X}{5}\right)}{\left(\frac{8,1+X}{5}\right)} \implies 0,049 = \frac{(2-X) \cdot (2-X)}{5 \cdot (8,1+X)}$

$0,049 \cdot 5 \cdot (8,1+X) = (2-X) \cdot (2-X) \implies X^2 - 4,245 \cdot X + 2,0155 = 0$. **X = 0,635** (Es el único resultado válido ya que el otro $X = 3,70$) haría que tuviéramos cantidades negativas de Cl_2 y de $P Cl_3$)

Así, las concentraciones de las tres especies en el equilibrio son:

$$[PCl_5] = \frac{8,1+0,635}{5}; [P Cl_5] = 1,75 \text{ mol/l}$$

$$[PCl_3] = \frac{2-0,635}{5}; [P Cl_3] = 0,27 \text{ mol/l}$$

$$[Cl_2] = \frac{2-0,635}{5}; [Cl_2] = 0,27 \text{ mol/l}$$

EQUILIBRIO - B10

Una molécula de $N_2 O_{4(g)}$ se disocia espontáneamente en dos moléculas de $NO_{2(g)}$. Las masas atómicas del N y O son respectivamente 14 y 16 y $K_p = 111$ a $150^\circ C$. Con estos datos, calcule: a) - El grado de disociación del $N_2 O_{4(g)}$ a la presión de 3 atmósferas y la misma temperatura. b) Las presiones parciales, en atmósferas, del $N_2 O_{4(g)}$ y del $NO_{2(g)}$.

RESOLUCIÓN

La reacción de este equilibrio es: $N_2 O_{4(g)} \rightleftharpoons 2 NO_{2(g)}$

Vamos a suponer que el recipiente tiene un volumen de 1 Litro, por lo que el número total de moles es:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T; 3 \cdot 1 = n \cdot 0,082 \cdot 423; n = 0,0865 \text{ moles totales}$$

El valor de la constante K_c , calculado a partir de su relación con K_p es: $K_p = K_c(R \cdot T)^{\Delta n}$ siendo Δn la variación del número de moles en el proceso: $2 - 1 = 1$; y así: $111 = K_c \cdot (0,082 \cdot 423) \implies K_c = 3,200$

Llamando "a" al n^0 inicial de moles de $N_2 O_{4(g)}$ que teníamos y "x" al n^0 de moles de $N_2 O_{4(g)}$ que se han disociado, el equilibrio es:

	$N_2 O_{4(g)}$	\rightleftharpoons	$2 NO_{2(g)}$
Moles Iniciales	a		---
Moles en el equilibrio	$a - x$		$2 \cdot x$

El número total de moles en el equilibrio es de 0,0865 moles: $0,0865 = a - x + 2x$; de donde $a = 0,0865 - x$

Por otra parte la Constante de equilibrio K_c es: $K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$; $3,200 = \frac{(\frac{2x}{1})^2}{\frac{a-x}{1}}$; $3,200 \cdot (a - x) = 4x^2$

donde al sustituir "a" por su valor: $3,200 \cdot (0,0865 - x - x) = 4x^2$; $4x^2 + 6,400x - 0,278 = 0$, **$X = 0,0424$ moles**, y por tanto $a = 0,0865 - 0,0424 = \mathbf{0,0441}$ moles iniciales de N_2O_4 .

El grado de disociación será, por tanto: $\alpha = \frac{0,0424}{0,0441} = \mathbf{0,961 \Rightarrow 96,1\%}$

Para calcular la presión parcial, le aplicamos la Ley de Dalton de las presiones parciales: $P_i = X_i \cdot P_T$
La composición en el equilibrio es:

$\text{N}_2\text{O}_{4(g)}$: $n = 0,0441 - 0,0424 = 0,0017$ moles/L

$\text{NO}_{2(g)}$: $n = 2x = 2 \cdot 0,0424 = 0,0848$ moles/L

Y por tanto sus presiones parciales son

$\text{N}_2\text{O}_{4(g)}$: $P_{\text{N}_2\text{O}_4} = 3 \cdot \frac{0,0017}{0,0865} = \mathbf{0,059}$ atm

$\text{NO}_{2(g)}$: $P_{\text{NO}_2} = 3 \cdot \frac{0,0848}{0,0865} = \mathbf{2,941}$ atm

EQUILIBRIOS - B-11

Se introducen 0,60 moles de tetraóxido de dinitrógeno en un recipiente de 10 litros a 348°K. Una vez alcanzado el equilibrio de la reacción $2 \text{N}_2\text{O}_{4(g)} \rightarrow 2 \text{NO}_{2(g)}$ y con una presión de 2 atm..

Calcule. A) Grado de disociación; b) Moles de cada gas presentes en el equilibrio; c) Las constantes K_c y K_p para este equilibrio

RESOLUCIÓN

La reacción de este equilibrio es: $\text{N}_2\text{O}_{4(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO}_{2(g)}$.

Si se tienen 0,60 moles de $\text{N}_2\text{O}_{4(g)}$ inicialmente, los cuales se van a disociar después hasta alcanzar el equilibrio, el cual vamos a llamar "x" al nº de moles de $\text{N}_2\text{O}_{4(g)}$ que se han disociado, por lo que el equilibrio es:

	$\text{N}_2\text{O}_{4(g)}$	\rightleftharpoons	$2 \text{NO}_{2(g)}$
Moles Iniciales	0,6		---
Moles en el equilibrio	$0,60 - x$		$2x$

Podemos conocer el número total de moles cuando se alcanza el equilibrio ya que se conoce la presión total, por lo que aplicando la ecuación general de los gases ideales: $2 \cdot 10 = n \cdot 0,082 \cdot 348$; $n_{\text{TOTAL}} = 0,7$, y así: en el equilibrio será: $(0,60 - x) + 2x = 0,7$, de donde: $x = 0,1$, que es el número de moles de N_2O_4 disociadas.

El grado de disociación será: $\alpha = \frac{0,1}{0,6} = 0,167 \Rightarrow \mathbf{16,7\%}$

El Nº de moles de cada gas en el equilibrio es:

N_2O_4 : $n = 0,60 - x = 0,60 - 0,1 = \mathbf{0,50}$ moles de N_2O_4

NO_2 : $n = 2x = 2 \cdot 0,1 = \mathbf{0,2}$ moles de NO_2

La expresión de la constante K_c para este equilibrio es: $K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$; y así, para este equilibrio, nos

$$\text{quedar\acute{a}: } Kc = \frac{\left[\frac{0,2}{10}\right]^2}{\left[\frac{0,5}{10}\right]}; Kc = 8 \cdot 10^{-3} \text{ Mol.L}^{-1}$$

Para calcular el valor de K_p empleamos la expresi3n que nos da la relaci3n entre las dos constantes K_c y K_p , que es: $K_p = K_c \cdot [R.T]^{\Delta n}$; por lo que para este caso ser\acute{a}: $K_p = 8 \cdot 10^{-3} \cdot [0,082 \cdot 348]^{2-1}$; **$K_p = 0,228 \text{ atm}$**

EQUILIBRIO – B-12 (*)

En un reactor adecuado se ponen a reaccionar 280,0 g de nitr3geno con 64,0 g de hidr3geno a 515°C y 30,6 Mpa. Cuando se alcanza el equilibrio, se determina por an\`alisis qu\`imico el n3mero de moles totales, que resulta ser de 38,0. Se pide:

- Los moles de nitr3geno, de amoniaco y de hidr3geno cuando se alcanza el equilibrio
- Cual es el reactivo limitante y cual es el que est\`a en exceso
- Cual es la cantidad precisa del reactivo en exceso y cual es su % en exceso
- Cual es el porcentaje de conversi3n del hidr3geno a amoniaco
- Cual es el valor de la constante de equilibrio suponiendo que la temperatura y el volumen del reactor no var\`ian.

DATOS: Masas at3micas del H y del N: 1,0 y 14,0 g/mol. 1 atm = 101400 Pa

RESOLUCI3N

- A) La reacci3n que tiene lugar corresponde a la s\`intesis del amoniaco

	$N_2(g) +$	$3H_{2(g)}$	\rightleftharpoons	$2NH_3(g)$
INICIAL	10	(64/2)=32		---
EN EQUILIBRIO	10 - X	32 - 3X		2X

Siendo $x = n^{\circ}$ moles de N_2 que reaccionan, por lo que seg3n la estequiometr\`ia de la reacci3n, reaccionar\`an **3.x moles de H_2** y se formar\`an **2.x moles de NH_3**

Como consecuencia, al alcanzar el equilibrio se cumple:

$$n_t = n_{N_2} + n_{H_2} + n_{NH_3} = (10 - X) + (32 - 3X) + 2X = 38 \implies X = 2$$

Por lo tanto los moles en equilibrio Son: **$n_{N_2} = 8$; $n_{H_2} = 26$ y $n_{NH_3} = 4$**

- B) El reactivo limitante es el que se encuentra en defecto respecto a la estequiometr\`ia de la reacci3n. En este caso es el **nitr3geno** (con 10 moles necesitar\`ia 30 de hidr3geno y tenemos 32).

El reactivo en exceso es el **hidr3geno**. Los moles en exceso son 2 moles Seg3n la estequiometr\`ia de la reacci3n, para reaccionar con 10 moles de Nitr3geno se necesitar\`ian 30 moles de Hidr3geno, por lo que como hay 32, sobran 2 moles)

- C) La cantidad te3rica de hidr3geno de acuerdo con el reactivo limitante ser\`ian de 30 moles de hidr3geno. Por lo como sobran 2 moles, tanto el % de exceso es de

$$\% \text{ exceso de } H_2 = \frac{2}{30} \cdot 100 = \mathbf{6,66 \% \text{ de } H_2 \text{ en exceso}}$$

- D) El porcentaje o grado de conversi3n del nitr3geno a amoniaco se calcula teniendo en cuenta que de las 10 moles iniciales de Nitr3geno, cuando se alcanza el equilibrio **se han convertido en amoniaco $x = 2$ moles**, y

$$\text{as\`i: Grado.Conversi3n} = \frac{2}{10} \cdot 100 = \mathbf{20\% \text{ de conversi3n del } N_2 \text{ en } NH_3}$$

E) La presión inicial total, si la expresamos en atm es: $30,6 \text{ Mpa} = 30600/101400 = 0,302 \text{ atm}$.

Al conocer el número inicial de moles ($10 + 32 = 42$), podemos calcular el volumen del recipiente por medio de la ecuación general de los gases ideales: $P \cdot V = n \cdot R \cdot T \implies 0,302 \cdot V = 42 \cdot R \cdot 515$, de donde

$V = \frac{42}{0,302} \cdot 0,082 \cdot 788 = 8986 \text{ litros}$, y dado que también conocemos el número total de moles al alcanzarse el equilibrio, que es: ($8 + 26 + 4 = 38$ moles), de la misma forma, podemos calcular la presión final:

$P \cdot 8986 = 38 \cdot 0,082 \cdot 788$ de donde ; $P_{\text{FINAL}} = 0,273 \text{ atm}$ (o bien $27,71 \text{ Mpa}$)

Las presiones parciales de los tres gases en el equilibrio serán, por lo tanto:

$$P_{\text{N}_2} = X_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{TOTAL}} = \frac{8}{38} \cdot 0,273 ; P_{\text{N}_2} = 0,057 \text{ atm}$$

$$P_{\text{H}_2} = X_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{TOTAL}} = \frac{26}{38} \cdot 0,273 ; P_{\text{H}_2} = 0,187 \text{ atm}$$

$$P_{\text{NH}_3} = X_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{TOTAL}} = \frac{4}{38} \cdot 0,273 ; P_{\text{NH}_3} = 0,029 \text{ atm}$$

Y con ellas, se calcula ya la constante de equilibrio K_p , que es: $K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3}$ Donde, al sustituir, nos

quedará: $K_p = \frac{0,029^2}{0,057 \cdot 0,187^3} ; K_p = 2,26 \text{ atm}^{-2}$

También podíamos hacerlo partiendo de la disminución relativa del nº de moles:

La reacción implica una reducción en el nº de moles de

$-\Delta n = 42 - 38 = 4$ Por lo tanto habrá una disminución proporcional en la presión total del reactor que pasará a ser: $P_t = 30,6 (38/42) = 27,68 \text{ Mpa}$

Con lo que las presiones parciales de las especies en el equilibrio serán:

$$P_{\text{N}_2} = P_t (n_{\text{N}_2}/n_t) = 27,68 (8/38) = 5,82 \text{ MPa}$$

$$P_{\text{H}_2} = P_t (n_{\text{H}_2}/n_t) = 27,68 (26/38) = 18,94 \text{ MPa}$$

$$P_{\text{NH}_3} = P_t (n_{\text{NH}_3}/n_t) = 27,68 (4/38) = 2,91 \text{ MPa}$$

El valor de la constante de equilibrio será:

$$K_p = P_{\text{NH}_3}^2 / P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3$$

$$K_p = (2,91)^2 / 5,82 \cdot (18,94)^3 = 2,14 \cdot 10^{-4} \text{ Mpa}^{-2}$$

EQUILIBRIO - B-13

La constante de equilibrio para la reacción $\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$ es, a 750°C , igual a $0,711$. Sabiendo que inicialmente se introducen $0,02$ moles de H_2 y $0,02$ moles de CO_2 en un recipiente cerrado de 2 litros de capacidad, a 750°C , se pide:

- Calcular cuántos moles de H_2O y de CO existirán una vez alcanzado el equilibrio.
- Si no variamos la temperatura, pero aumentamos la presión, ¿en qué sentido se desplaza el equilibrio? ¿Por qué?
- Si en lugar de ese recipiente, hubiéramos empleado otro de 1 litro, ¿las concentraciones en el equilibrio serían las mismas? ¿y el número de moles? ¿Por qué?
- Si introducimos un catalizador apropiado, ¿qué efecto produce sobre este equilibrio?
- Calcular la K_p de ese equilibrio, a 750°C .

RESOLUCIÓN

La reacción en equilibrio que tiene lugar es: la cual vemos que es un equilibrio homogéneo pues todos los reactivos y/o productos se encuentran en estado gaseoso. Así, la expresión que nos da la constante de equilibrio

para este proceso será:
$$K_c = \frac{[H_2O] \cdot [CO]}{[H_2] \cdot [CO_2]}$$

Las cantidades iniciales y en equilibrio son:

	$H_2(g) +$	$CO_2(g) \rightarrow$	$H_2O(g) +$	$CO(g)$
Moles iniciales	0,02	0,02	----	----
Moles en equilibrio	0,02 - x	0,02 - x	x	x

Siendo $x = n^\circ$ de moles de H_2 que reaccionan. Vista la estequiometría de la reacción (1 mol de cada reactivo y/o producto) x es también el n° de moles de CO_2 que reaccionan y de H_2O y CO que se forman.

Al sustituir estos valores en la expresión de la constante de equilibrio, nos queda:

$$0,711 = \frac{\left(\frac{x}{2}\right) \cdot \left(\frac{x}{2}\right)}{\left(\frac{0,02-x}{2}\right) \left(\frac{0,02-x}{2}\right)} \text{ donde podemos hacer: } \sqrt{0,711 = \frac{\left(\frac{x}{2}\right) \cdot \left(\frac{x}{2}\right)}{\left(\frac{0,02-x}{2}\right) \left(\frac{0,02-x}{2}\right)}} \implies 0,843 = \frac{x}{0,02-x}$$

$0,843 \cdot (0,02 - x) = x$; $x = 9,15 \cdot 10^{-3}$ y por tanto el número de moles de cada especie presentes en el equilibrio es:

$$H_2 = CO_2 = 0,02 - x = 0,02 - 9,15 \cdot 10^{-3} = 0,0108 \text{ moles}$$

$$H_2O = CO = x = 9,15 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$$

EQUILIBRIO - B14 (*)

La constante K_p para la formación del gas de gasógeno $C_{(s)} + CO_{2(g)} \rightleftharpoons 2 CO_{(g)}$ a $727^\circ C$ es igual a 1,65 atm. Calcular la composición del gas que sale de un gasógeno al hacer pasar a la presión de 1 atm. a través de carbón al rojo calentado a esta temperatura: a) dióxido de carbono; y b), aire (21 % O_2 y 79% N_2 en volumen). Suponer en este caso que el oxígeno se transforma primeramente en dióxido de carbono.

RESOLUCIÓN

Dado que las relaciones entre los diferentes reactivos y productos hemos de realizarlas en moles, vamos a calcular el valor de la constante de equilibrio K_c a partir de la fórmula que la relaciona con K_p para el equilibrio:

$$C_{(s)} + CO_{2(g)} \rightleftharpoons 2 CO_{(g)}; K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}; 1,65 = K_c \cdot (0,082 \cdot 1000)^1; K_c = 0,0201 \text{ mol/L}$$

Dado que nos piden la proporción entre los componentes al establecerse el equilibrio, vamos a tomar una cantidad cualquiera de partida, por ejemplo 1 mol de $CO_{2(g)}$, y así el equilibrio que establece es:

	$C_{(s)} +$	$CO_{2(g)} \rightleftharpoons$	$2 CO_{(g)}$
INICIAL		1 mol	----
EN EQUILIBRIO		1 - x	2.x

El número total de moles de gas cuando se alcanza el equilibrio es:

$$n_{TOTAL} = n_{CO_2} + n_{CO} = 1 - x + 2 \cdot x = 1 + x$$

El C es sólido, por lo que no influye

Siendo $x = n^\circ$ de moles de CO_2 que reaccionan

Dado que nos indican que la presión es de 1 atm, para calcular el volumen total de la mezcla de gases en el equilibrio, le aplicamos la ecuación general de los gases al número total de moles en equilibrio:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T; 1 \cdot V = (1 + x) \cdot 0,082 \cdot 1000; V = 82 \cdot (1 + x) \text{ litros}$$

Al sustituir estos valores en la expresión de la constante Kc: $Kc = \frac{[CO]^2}{[CO_2]} \implies 0,0201 = \frac{\left(\frac{2 \cdot x}{82 \cdot (1+x)}\right)^2}{\frac{1-x}{82 \cdot (1+x)}}$ y al

desarrollar esta expresión nos queda: $0,0201 = \frac{4 \cdot x^2}{82 \cdot (1+x) \cdot (1-x)}$; $0,0201 \cdot 82 \cdot (1+x) \cdot (1-x) = 4 \cdot x^2$;

$1,648 \cdot (1-x^2) = 4 \cdot x^2$; $1,648 = 5,648 \cdot x^2$; **$x = 0,540$ moles de CO_2 que reaccionan**

Y con este valor calculamos la composición de los gases en el equilibrio, expresándola en % en volumen, que es también el % en moles:

$$CO: n = 2 \cdot x = 2 \cdot 0,540 = 1,080 \text{ moles} \quad \% = \frac{1,080}{1,080 + 0,460} \cdot 100 = \mathbf{70,20\% \text{ de CO}}$$

$$CO_2: n = 1 - x = 1 - 0,540 = 0,460 \text{ moles} \quad \% = \frac{0,460}{1,080 + 0,460} \cdot 100 = \mathbf{29,80\% \text{ de } CO_2}$$

Si alimentamos el horno con aire, al igual que en el caso anterior, vamos a partir de una determinada cantidad del mismo, por ejemplo **1 mol de aire**, el cual contiene 0,21 moles de O_2 y 0,79 moles de N_2 , dado que la proporción en volumen y en moles es la misma.

Así, al indicarnos que todo el oxígeno se combina con Carbono para dar CO_2 , el nº de moles de éste que se obtienen lo determinamos a partir de la estequiometría de la reacción entre C y O_2 :

$C + O_2 \rightarrow CO_2$: la reacción se produce mol a mol, por lo que si partíamos de 0,21 moles de O_2 obtendremos 0,21 moles de CO_2 con los cuales iniciamos el mismo equilibrio anterior:

	$C_{(s)} +$	$CO_{2(g)} \rightleftharpoons$	$2 CO_{(g)}$
Inicial		0,21 moles	----
En equilibrio		0,21 - x	2.x

El número total de moles de gas cuando se alcanza el equilibrio es: $n_{TOTAL} = n_{CO_2} + n_{CO} + n_{N_2}$
 $n_{TOTAL} = 0,21 - x + 2 \cdot x + 0,79 = \mathbf{1 + x}$

El C es sólido, por lo que no influye, pero sí el Nitrógeno, el cual aunque no interviene en el equilibrio es un gas que sí está presente

Siendo $x = n^\circ$ de moles de CO_2 que reaccionan

Dado que nos indican que la presión es de 1 atm, para calcular el volumen total de la mezcla de gases en el equilibrio (CO , CO_2 y N_2), le aplicamos la ecuación general de los gases al número total de moles en equilibrio, el cual será:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T; 1 \cdot V = (1 + x) \cdot 0,082 \cdot 1000; \mathbf{V = 82 \cdot (1 + x)} \text{ litros}$$

Al sustituir estos valores en la expresión de la constante Kc: $Kc = \frac{[CO]^2}{[CO_2]} \implies 0,0201 = \frac{\left(\frac{2 \cdot x}{82 \cdot (1+x)}\right)^2}{\frac{0,21-x}{82 \cdot (1+x)}}$ y al

desarrollar esta expresión nos queda: $0,0201 = \frac{4 \cdot x^2}{82 \cdot (1+x) \cdot (1-x)}$; $0,0201 \cdot 82 \cdot (1+x) \cdot (0,21-x) = 4 \cdot x^2$;

$0,0201 \cdot 82 \cdot (-x^2 - 0,79 \cdot x + 0,21) = 4 \cdot x^2$; $5,648 \cdot x^2 + 1,302 \cdot x - 0,3461 = 0$, de donde al resolver esta

ecuación de 2º grado, obtenemos: **$x = 0,158$ moles de CO_2 que reaccionan**

Y con este valor calculamos la composición de los gases en el equilibrio, expresándola en % en volumen, que es también el % en moles:

$$\text{CO: } n = 2 \cdot x = 2 \cdot 0,158 = 0,316 \text{ moles; } \% = \frac{0,316}{0,316 + 0,052 + 0,79} \cdot 100 = \mathbf{27,29\% \text{ de CO}}$$

$$\text{CO}_2: n = 0,21 - x = 0,21 - 0,158 = 0,052 \text{ moles; } \% = \frac{0,052}{0,316 + 0,052 + 0,79} \cdot 100 = \mathbf{4,50\% \text{ de CO}_2}$$

$$\text{N}_2: n = 0,79 \text{ moles (las iniciales); } \% = \frac{0,79}{0,316 + 0,052 + 0,79} \cdot 100 = \mathbf{68,21\% \text{ de N}_2}$$

EQUILIBRIO - B15

Una muestra de 0,10 moles de BrF_5 se introduce en un recipiente de 10 litros que, una vez cerrado se calienta a 1500°C estableciéndose el siguiente equilibrio: $\text{BrF}_{5(g)} \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{Br}_{2(g)} + \frac{5}{2} \text{F}_{2(g)}$. Cuando se alcanza el equilibrio la presión total es de 2,46 atm. Calcule:

- El grado de disociación del BrF_5
- El valor de la constante de equilibrio K_c

RESOLUCIÓN

El equilibrio que tiene lugar es:

	$\text{BrF}_{5(g)} \rightleftharpoons$	$\frac{1}{2} \text{Br}_{2(g)} +$	$\frac{5}{2} \text{F}_{2(g)}$
Moles iniciales	0,1	---	---
Moles finales	$0,10 - X$	$\frac{1}{2} X$	$\frac{5}{2} X$

Siendo $X = \text{N}^\circ$ de moles de $\text{BrF}_{5(g)}$ que se descomponen.

Teniendo en cuenta que nos dan el valor de la presión total cuando se alcanza el equilibrio, y que ésta corresponde a la que ejerce el n° total de moles:

$$n_{\text{TOTAL}} = (0,10 - X) + \frac{1}{2} X + \frac{5}{2} X = 0,10 + 2X \text{ moles totales}$$

al aplicarle la ecuación general de los gases ideales:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \implies 2,46 \cdot 10 = (0,10 + 2X) \cdot 0,082 \cdot 1773; \text{ de donde } X = \mathbf{0,0346 \text{ moles de BrF}_5 \text{ disociadas}}$$

Y dado que teníamos inicialmente 0,10 moles de este compuesto, el grado de disociación, α , del mismo es:

$$\alpha = \frac{0,0346}{0,10}; \quad \alpha = \mathbf{0,346; (34,6\%)}$$

b) Para determinar el valor de la constante de equilibrio K_c , tenemos que calcular el número de moles de cada compuesto en el equilibrio, que es:

$$\text{BrF}_5 = 0,10 - X = 0,10 - 0,0346 = 0,0654 \text{ moles}$$

$$\text{Br}_2 = \frac{1}{2} \cdot X = \frac{1}{2} \cdot 0,0346 = 0,0173 \text{ moles}$$

$$\text{F}_2 = \frac{5}{2} \cdot X = \frac{5}{2} \cdot 0,0346 = 0,0865 \text{ moles}$$

La expresión que nos da el valor de la constante K_c para el equilibrio:

$$\text{BrF}_{5(g)} \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{Br}_{2(g)} + \frac{5}{2} \text{F}_{2(g)}; \quad K_c = \frac{[\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}} \cdot [\text{F}_2]^{\frac{5}{2}}}{[\text{BrF}_5]} \text{ donde, al sustituir, obtenemos su valor:}$$

$$K_c = \frac{\left[\frac{0,0173}{10} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \left[\frac{0,0865}{10} \right]^{\frac{5}{2}}}{\left[\frac{0,0654}{10} \right]}; \quad K_c = \mathbf{4,426 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}}$$

EQUILIBRIO - B16

En un matraz de volumen 1 L, en el que se ha hecho el vacío, se introducen 0,0724 mol de $N_2O_{4(g)}$, y se alcanza la temperatura de 35°C. Parte del compuesto se disocia $NO_{2(g)}$. Cuando se alcanza el equilibrio químico la presión total es de 2,1718 atm. Calcula el grado de disociación del $N_2O_{4(g)}$, y la presión parcial del $NO_{2(g)}$.

RESOLUCIÓN

El equilibrio de descomposición del N_2O_4 es:

	$N_2O_4 \rightleftharpoons$	$2 NO_2$	Siendo: $X = n^\circ$ de moles de N_2O_4 disociadas. El n° total de moles en equilibrio es: $n_{TOTAL} = 0,0724 - X + 2.X = 0,0724 + X$
INICIAL	0,0724	---	
EN EQUILIBRIO	$0,0724 - X$	$2.X$	

Aplicando la ecuación general de los gases a este número total de moles teniendo en cuenta que la presión total una vez alcanzado el equilibrio es 2,1718 atm, tendremos:

$$P.V = n . R . T \implies 2,1718 . 1 = (0,0724 - X) . 0,082 . 308 ; \text{ de donde: } X = 0,0136 \text{ moles de } N_2O_4 \text{ disociadas.}$$

Por tanto la composición en el equilibrio es:

$$N_2O_4 : 0,0724 - X = 0,0724 - 0,0136 = 0,0588 \text{ moles de } N_2O_4 \text{ en el equilibrio}$$

$$NO_2 : 2.X = 2.0,0136 = 0,0272 \text{ moles de } NO_2 \text{ en el equilibrio}$$

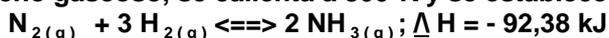
$$\text{El grado de disociación es: } \alpha = \frac{N^\circ \text{ moles disociadas}}{N^\circ \text{ inicial de moles}} = \frac{0,0136}{0,0724} ; \alpha = 0,1878 \text{ (18,78\%)}$$

Y la presión parcial del NO_2 se determina mediante la ecuación general de los gases;

$$P_{NO_2} . V = n_{NO_2} R.T \implies P_{NO_2} . 1 = 0,0272 . 0,082 . 308 ; P_{NO_2} = 0,687 \text{ atm}$$

EQUILIBRIO - B-17

En un matraz de 1 litro de capacidad se introducen 0,387 moles de Nitrógeno gaseoso y 0,642 moles de Hidrogeno gaseoso, se calienta a 800°K y se establece el equilibrio:



encontrándose que se han formado 0,060 moles de amoniaco.

Calcule: A) La composición de la mezcla gaseosa en equilibrio

B) K_p y K_c a la citada temperatura

C) Indique cómo influirían en el equilibrio los aumentos de la presión y de la temperatura

RESOLUCIÓN

La reacción que tiene lugar corresponde a la síntesis del amoniaco

	$N_{2(g)} +$	$3H_{2(g)}$	\rightleftharpoons	$2 NH_{3(g)}$
INICIAL	0,387 moles	0,642 moles		----
EN EQUILIBRIO	$0,387 - X$	$0,642 - 3X$		$2X = 0,060$

Siendo $x = n^\circ$ moles de N_2 que reaccionan, por lo que según la estequiometría de la reacción, reaccionarán $3.x$ moles de H_2 y se formarán $2.x$ moles de NH_3 , que sabemos son 0,060, por lo que podemos determinar esta cantidad de transformación "X" y con ella la composición en el equilibrio:

$$2.X = 0,060 ; X = 0,030 \text{ moles de } N_{2(g)} \text{ se habrán transformado, y por tanto:}$$

$$N_{2(g)} = 0,387 - 0,030 = 0,357 \text{ moles de } N_{2(g)} \text{ quedarán en el equilibrio}$$

$H_{2(g)} = 0,642 - 3 \cdot 0,030 = 0,552$ moles de $H_{2(g)}$ quedarán en el equilibrio
 $NH_{3(g)} = 0,060$ moles de $NH_{3(g)}$ habrá en el equilibrio

La expresión de la constante K_c para este equilibrio es: $K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3}$ por lo que al tratarse de un

recipiente de 1 L de capacidad, tendremos: $K_c = \frac{\left(\frac{0,060}{1}\right)^2}{\left(\frac{0,357}{1}\right) \cdot \left(\frac{0,552}{1}\right)^3}$; **$K_c = 0,060$**

Para calcular K_p , utilizamos la relación existente entre ambas constantes: $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$

$K_p = 0,06 \cdot (0,082 \cdot 800)^{2-1-3}$; $K_p = 0,06 \cdot (0,082 \cdot 800)^{-2}$; **$K_p = 1,4 \cdot 10^{-5}$**

- c) De acuerdo con el principio de Le Chatelier, un aumento de presión en un sistema en equilibrio hace que éste se desplace hacia el miembro en el cual exista menor número de moles gaseosas, por lo que en este caso se desplazará hacia la derecha, ya que aquí hay solamente dos moles de gas mientras que en los reactivos hay $(3 + 1) = 4$ moles gaseosas

Por su parte, un aumento de temperatura favorece la reacción endotérmica. En este caso al darnos el dato de la entalpía de reacción: $\Delta H = -92,38$ kJ, vemos que se trata de una reacción exotérmica, por lo que cualquier aumento de la temperatura favorecerá el desplazamiento de este equilibrio hacia la izquierda (hacia los reactivos)

EQUILIBRIO - B-18

Para el equilibrio: $CO_{(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons COCl_{2(g)}$

Las concentraciones molares en el equilibrio, a una temperatura dada, son 2; 2 y 18 para el CO , $Cl_{2(g)}$ y $COCl_{2(g)}$ respectivamente. Determine:

- La composición en el equilibrio cuando se duplica la concentración de cloro si el volumen del recipiente es de 1 L.
- La composición en el equilibrio cuando el volumen del reactor se duplica manteniendo constante la temperatura.

RESOLUCIÓN

A partir de los datos que nos dan en el equilibrio inicial, calculamos el valor de la constante de equilibrio K_c , teniendo en cuenta que el recipiente tiene un volumen de 1 litro, y es:

	$CO_{(g)}$ +	$Cl_{2(g)} \rightleftharpoons$	$COCl_{2(g)}$	
En Equilibrio	2 moles	2 moles	18 moles	$K_c = \frac{[COCl_2]}{[CO] \cdot [Cl]}; K_c = \frac{\frac{18}{1}}{\frac{2}{1} \cdot \frac{2}{1}} = 4,5$

Si ahora duplicamos la concentración del cloro, de acuerdo con el principio de Le Chatelier, el equilibrio se desplazará hacia la derecha. Dado que existe el mismo número de moles de cada especie en la reacción, si llamamos "x" al número de moles de CO que reaccionarán (nos quedan $2 - x$), también se formarán "x" moles de $COCl_2$ (nos quedan $18 + x$), por lo que el equilibrio será:

	$CO_{(g)}$ +	$Cl_{2(g)} \rightleftharpoons$	$COCl_{2(g)}$	
Condiciones iniciales	2 moles	2 moles	18 moles	Al resolver esta ecuación: $4,5 = \frac{18+x}{\frac{2-x}{1} \cdot \frac{4}{1}}$ $4 \cdot 4,5 \cdot (2-x) = 18 + x$ $x = 0,95$
En equilibrio	$2 - x$	4	$18 + x$	

Por tanto, el número de moles en el equilibrio es:

$CO: 2 - 0,95 = 1,05$ moles ; $Cl_2 = 4$ moles ; $COCl_2 = 18 + 0,95 = 18,95$ moles

Y como el volumen del recipiente es 1 litro, estas cantidades son también las concentraciones en el equilibrio.

- B) Si duplicamos el volumen del reactor manteniendo constante la temperatura, el valor de la constante de equilibrio K_c seguirá siendo el mismo: $K_c = 4,5$. De acuerdo con el principio de Le Chatelier, al aumentar el volumen del recipiente el equilibrio se desplazará hacia el miembro en el cual haya mayor número de moles de gas, en este caso, se desplazará hacia la izquierda, por lo que si llamamos "x" al número de moles de COCl_2 que se descomponen, cuando se vuelva a alcanzar el equilibrio, quedarán $(18 - x)$ moles de éste y se habrán formado "x" moles de CO y otras tantas de Cl_2 , por lo que de ambos tendremos $(2+x)$ moles todas ellas en un recipiente de 2 litros (el doble del volumen que antes era de 1 litro). Así:

	$\text{CO}_{(g)} +$	$\text{Cl}_{2(g)} \rightleftharpoons$	$\text{COCl}_{2(g)}$	
Condiciones iniciales	2 moles	2 moles	18 moles	$4,5 = \frac{\frac{18-x}{2}}{\frac{2+x}{2} \cdot \frac{2+x}{2}}$
En equilibrio	$2 + x$	$2 + x$	$18 - x$	

Al resolver esta ecuación: $4,5 \cdot x^2 + 20 \cdot x - 18 = 0$
X = 0,77

De aquí, sacamos el nº de moles en equilibrio y la concentración de cada una de las especies:

$$\text{CO} : n = 2 + 0,77 = 2,77 \text{ moles. } [\text{CO}] = \frac{2,77}{2} = 1,385 \text{ mol/L}$$

$$\text{Cl}_2 : n = 2 + 0,77 = 2,77 \text{ moles. } [\text{Cl}_2] = \frac{2,77}{2} = 1,385 \text{ mol/L}$$

$$\text{COCl}_2 : n = 18 - 0,77 = 17,23 \text{ moles. } [\text{COCl}_2] = \frac{17,23}{2} = 8,615 \text{ mol/L}$$

EQUILIBRIO - B-19

En procesos de combustión de aire (79% N_2 y 21% O_2) a 2225 °C el nitrógeno atmosférico reacciona con el oxígeno y da lugar a la formación de óxido nítrico según la siguiente reacción:



Se pide:

- Comentar el efecto que provoca un aumento de temperatura sobre la producción de NO en el equilibrio.
- Indicar si el sistema se encuentra en equilibrio cuando el resultado de un cierto análisis proporciona concentraciones iguales de N_2 y O_2 , 0,30 M y 0,0040 M para NO. Si no está en equilibrio ¿en que sentido evoluciona la reacción?
- Calcular el porcentaje de moles de NO cuando se alcanza el equilibrio
 Datos: $K_p = 2,18 \times 10^{-3}$

RESOLUCIÓN

- A) Dado que se trata de un proceso ENDOTÉRMICO, los aumentos de temperatura favorecerán la reacción directa: es decir, la formación del NO

- b) Para ver si se encuentra en equilibrio, hemos de comparar el valor del cociente de reacción: $\frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{O}_2]}$ con el valor de la constante de equilibrio. Si son iguales, el sistema se encuentra el equilibrio, si es mayor, el equilibrio se desplazará hacia la izquierda, y si es menor, se desplazará hacia la derecha.

El valor de la constante K_c lo deducimos de la relación que hay entre las constantes de equilibrio, que es: $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$, donde " Δn " es la variación del nº de moles en la reacción: $\Delta n = 2 - 1 - 1 = 0$, por lo que $K_p = K_c = 2,18 \times 10^{-3}$

Con los datos que nos dan, el cociente de reacción es: $\frac{0,0040^2}{0,30 \cdot 0,30} = 1,78 \cdot 10^{-4} < K_c$ por lo que como

indicamos antes, el equilibrio se desplazará hacia la derecha, para formar mayor cantidad de NO.

C)

	$N_{2(g)} +$	$O_{2(g)} \rightleftharpoons$	$2 NO_{(g)}$
Iniciales	0,3	0,3	0,004
En equilibrio	$0,3 - x$	$0,3 - x$	$0,0040 + 2x$

Siendo "x" el n° de moles/L de N_2 que reaccionan, que será también el de O_2 , y se formarán "2x" moles/L de NO, de acuerdo con la estequiometría de la reacción

Dado que conocemos el valor de la constante de equilibrio, vamos a aplicarsela a las cantidades en equilibrio:

$$K_c = \frac{[NO]^2}{[N_2] \cdot [O_2]}; \quad 2,18 \cdot 10^{-3} = \frac{[0,0040 + 2x]^2}{[0,3 - x] \cdot [0,3 - x]} \quad 2,18 \cdot 10^{-3} = \frac{[0,0040 + 2x]^2}{[0,3 - x]^2}$$

$$\sqrt{2,18 \cdot 10^{-3}} = \frac{[0,0040 + 2x]^2}{[0,3 - x]^2} \Rightarrow 0,0467 = \frac{0,0040 + 2x}{0,3 - x}; \quad x = 4,88 \cdot 10^{-3} \text{ y con él, determinamos ya}$$

las concentraciones en equilibrio; $[N_2] = [O_2] = 0,3 - x = 0,3 - 4,88 \cdot 10^{-3} = \mathbf{0,295 \text{ M}}$

$[NO] = 0,0040 + 2 \cdot x = 0,0040 + 2 \cdot 4,88 \cdot 10^{-3} = \mathbf{0,0138 \text{ M}}$

Y la proporción de éste es: % en moles de NO $\frac{0,0138}{0,0138 + 0,295 + 0,295} \cdot 100 = \mathbf{2,28\% \text{ de NO}}$

Grupo C: EQUILIBRIOS HETEROGÉNEOS

EQUILIBRIOS- C-01

A 188,2°C la presión de disociación del Ag_2O es de 717 mm. Calcular la cantidad de óxido de plata que podrá descomponerse al calentarlo a dicha temperatura en un recipiente de 375 cm³ de capacidad, en el que se ha eliminado previamente el aire.

RESOLUCIÓN:

El equilibrio de disociación del óxido de plata es: $2 \text{Ag}_2\text{O}_{(s)} \rightleftharpoons 4 \text{Ag}_{(s)} + \text{O}_{2(g)}$

Donde vemos que se trata de un equilibrio heterogéneo, por lo que, para este, la expresión de Kp es:

$K_p = P_{\text{O}_2} = 717 \text{ mm Hg}$ De manera que para determinar la cantidad de Oxígeno que hay en el

equilibrio podemos calcularla aplicándole la ecuación general de los gases ya que la presión de disociación, que es la Kp, es también la presión parcial del oxígeno. Así, nos quedará:

$$\frac{717}{760} \cdot 0,375 = n_{\text{O}_2} \cdot 0,082.461,2 ; n_{\text{O}_2} = 9,35 \cdot 10^{-3} \text{ moles de O}_2$$

Y, de acuerdo con la estequiometría de la reacción, tendremos:

$$\left. \begin{array}{l} 2 \text{ moles de Ag}_2\text{O} \text{ ----- } 1 \text{ mol de O}_2 \\ X \text{ moles de Ag}_2\text{O} \text{ --- } 9,35 \cdot 10^{-3} \text{ moles de O}_2 \end{array} \right\} X = 0,0187 \text{ moles de Ag}_2\text{O} = 0,0187 \cdot 231,8 = 4,33 \text{ g de Ag}_2\text{O}$$

EQUILIBRIO - C-02

En un recipiente de 2 litros de capacidad que contiene amoníaco gas a una presión de 0,5 atm y una temperatura de 32°C se introducen 5,1 gramos de hidrogenosulfuro de amonio sólido.

Determinar el valor de la constante Kc para este equilibrio, así como la composición en el equilibrio y las presiones parciales de todos los gases, teniendo en cuenta que Kp = 0,11 para el equilibrio:



RESOLUCIÓN

Se calcula el número de moles de cada reactivo que tenemos inicialmente, en el caso del amoníaco mediante la ecuación general de los gases ideales, y en el caso del hidrogenosulfuro de amonio partiendo de su peso molecular:

NH_3 : $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$: $0,5 \cdot 2 = n \cdot 0,082 \cdot 305$; $n = 0,040$ moles de amoníaco gas existentes en el recipiente

NH_4HS : $n = \frac{5,1}{51} = 0,10$ moles de NH_4HS . De todas maneras, teniendo en cuenta que se trata de un

equilibrio heterogéneo, las cantidades de este compuesto no intervienen en la expresión de la constante de equilibrio, por lo que únicamente son necesarias para tener en cuenta que no se pueden descomponer más de 0,1 moles, que son las que introducimos en el recipiente.

El equilibrio que tiene lugar es:

	$\text{NH}_4\text{HS}_{(s)} \text{ (SÓLIDO)}$	\rightleftharpoons	$\text{NH}_3 \text{ (GAS)}$	+	$\text{H}_2\text{S}_{(g)}$
Cantidades iniciales	0,10 moles		0,040 moles		----
Cant. en el equilibrio	(0,10 - X) moles		(0,040 + X) moles		X moles

Siendo X = nº de moles de NH_4HS que se descomponen, las cuales, dada la estequiometría del equilibrio son también el nº de moles de NH_3 y de H_2S que se forman.

Para poder determinar la composición en el equilibrio, necesitamos calcular el valor de Kc, el cual determinamos

partiendo del valor de K_p mediante la relación existente entre ambas constantes, teniendo en cuenta que dado que en el valor de la constante de equilibrio solamente intervienen las sustancias gaseosas, la variación del número de moles en el transcurso de esta reacción estequiométrica es: $\Delta \nu = 1 + 1 - 0 = 2$

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta \nu} \implies K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{1+1} \implies 0,11 = K_c \cdot (0,082 \cdot 305)^2; \quad K_c = \frac{0,11}{(0,082 \cdot 305)^2};$$

$$K_c = 1,76 \cdot 10^{-4}$$

Con el valor de esta constante K_c ya podemos determinar la composición en el equilibrio sin más que utilizar la expresión que nos da esta constante:

$$K_c = [\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_2\text{S}]; \quad 1,76 \cdot 10^{-4} = \frac{0,040 - x}{2} \cdot \frac{x}{2} \quad \text{de donde se obtiene una ecuación de segundo grado, que se resuelve: } x^2 + 0,040 \cdot x - 7 \cdot 10^{-4} = 0; \text{ y obtenemos:}$$

$x = 0,0132$ moles de NH_4HS que se descomponen y de NH_3 y de H_2S que se forman.

Por tanto, la composición en el equilibrio es:

NH_4HS : permanece en estado sólido, y quedan: $0,1 - 0,0132 = 0,0868$ moles

NH_3 : tendremos: $0,040 - 0,0132 = 0,0532$ moles,

y su presión parcial, que calculamos mediante la ecuación general de los gases con el volumen total del recipiente, será: $P \cdot 2 = 0,0532 \cdot 0,082 \cdot 305$; **$P_{\text{NH}_3} = 0,665$ atm**

H_2S : **$0,0132$ moles**; y su presión parcial, que calculamos de la misma forma, será: $P \cdot 2 = 0,0132 \cdot 0,082 \cdot 305$; **$P_{\text{H}_2\text{S}} = 0,165$ atm**

EQUILIBRIO - C-03

A 25°C la constante de equilibrio de la reacción: $\text{NH}_4\text{HS}_{(s)} \rightleftharpoons \text{NH}_3_{(g)} + \text{H}_2\text{S}_{(g)}$ es $1,84 \cdot 10^{-4}$. Calcular las concentraciones de los compuestos gaseosos cuando se alcanza el equilibrio en un recipiente cerrado que contiene un exceso de NH_4HS

RESOLUCIÓN

Al tratarse de un equilibrio heterogéneo, la expresión de la constante de equilibrio solamente incluye las sustancias gaseosas, y, para este caso concreto es:

$$K_c = [\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_2\text{S}]$$

Si tenemos en cuenta la estequiometría de la reacción vemos que se formará la misma cantidad de NH_3 que de H_2S , por lo que se cumplirá que:

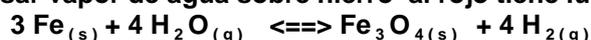
$$[\text{NH}_3] = [\text{H}_2\text{S}] \quad \text{y así podemos poner que: } K_c = [\text{NH}_3]^2 \quad \text{por lo que al sustituir } K_c \text{ por su valor:}$$

$$1,84 \cdot 10^{-4} = [\text{NH}_3]^2 \quad \text{y así: } [\text{NH}_3] = \sqrt{1,84 \cdot 10^{-4}} = 0,0136 \text{ mol/l}$$

por tanto: **$[\text{NH}_3] = [\text{H}_2\text{S}] = 0,0136$ mol/litro**

EQUILIBRIO - C-04

Al pasar vapor de agua sobre hierro al rojo tiene lugar la siguiente reacción en equilibrio:



A la temperatura de 200°C los componentes gaseosos del equilibrio poseen las siguientes presiones parciales: $P(\text{H}_2\text{O}) = 14,6$ mmHg; $P(\text{H}_2) = 95,9$ mmHg.

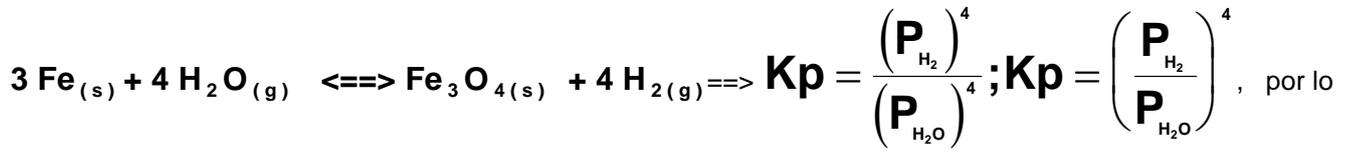
a). Cuando la presión parcial del vapor de agua vale 9,3 mmHg, ¿Cuál será la del hidrogeno?

b). Calcular las presiones parciales del hidrogeno y del vapor de agua cuando la presión total del sistema

es de 760mmHg.

RESOLUCIÓN

- a) El valor de la constante de equilibrio se deduce de la expresión que nos da la reacción, en la cual hemos de tener en cuenta que al tratarse de un equilibrio heterogéneo, solamente intervienen las especies gaseosas en la expresión de la constante, que será:



que tendremos: $K_p = \left(\frac{95,9\text{mmHg}}{14,6\text{mmHg}} \right)^4; K_p = 1861,50$

- b) Teniendo en cuenta que la presión total depende exclusivamente de las especies gaseosas, cuyas presiones parciales están, además relacionadas por medio de la expresión de la constante Kp, podemos establecer un sistema de ecuaciones, a saber:

$$1861,50 = \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \right)^4 \implies \sqrt[4]{1861,5} = \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \implies 6,568 = \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \implies 6,568 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{H}_2}$$

y así: $6,568 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{H}_2\text{O}} = 760; 7,658 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} = 760; P_{\text{H}_2\text{O}} = 99,24 \text{ mm Hg};$

$P_{\text{H}_2} = 760 - 99,24 \implies P_{\text{H}_2} = 660,76 \text{ mm Hg}$

EQUILIBRIOS - C-05

Un vaso contiene dióxido de carbono a una presión de 0,824 atm. Introducimos grafito, que es una forma sólida del carbono, y la presión total aumenta hasta 1,366 atm. Si el proceso químico que ocurre está representado por la ecuación: $\text{CO}_{2(g)} + \text{C}_{(s)} \rightleftharpoons 2 \text{CO}_{(g)}$ calcula la Kp.

RESOLUCIÓN

La cantidad inicial de CO_2 se puede determinar mediante la ecuación general de los gases ideales, en la cual conocemos la presión total inicial: 0,824 atm y pero al no conocer ni el volumen total, V, ni la temperatura T, vamos a dejarla en función de ambas.

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T; n = P \cdot \frac{V}{R \cdot T} \implies n_{\text{CO}_2} = 0,824 \cdot \frac{V}{R \cdot T} \text{ moles iniciales de } \text{CO}_2$$

Y de forma análoga, calculamos el numero total de moles cuando se alcanza en el equilibrio:

$$n_{\text{TOTALES}} = 1,366 \cdot \frac{V}{R \cdot T} \text{ moles totales en el equilibrio}$$

Y este sistema en equilibrio es:

	$\text{CO}_{2(g)} +$	$\text{C}_{(s)} \rightleftharpoons$	$2 \text{CO}_{(g)}$
INICIAL	$\left(0,824 \cdot \frac{V}{R \cdot T} \right)$	----	----
EN EQUILIBRIO	$\left(0,824 \cdot \frac{V}{R \cdot T} \right) - X$	----	2.X

La constante de equilibrio Kp es:

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}}$$

Al tratarse de un equilibrio heterogéneo, no influye en la expresión de la constante de equilibrio la cantidad de C.

Siendo X = número de moles de CO_2 que reaccionan

Al alcanzarse el equilibrio, el número total de moles de gas, que ya hemos calculado antes, será la suma del número de moles de CO_2 y de CO ; así:

$$1,366 \cdot \frac{V}{R.T} = \left(0,824 \cdot \frac{V}{R.T}\right) - X + 2 \cdot X; \quad 1,366 \cdot \frac{V}{R.T} = \left(0,824 \cdot \frac{V}{R.T}\right) + X, \text{ de donde deducimos el valor de}$$

$$X, \text{ que es: } X = ; \quad 1,366 \cdot \frac{V}{R.T} - \left(0,824 \cdot \frac{V}{R.T}\right) = \left(0,542 \cdot \frac{V}{R.T}\right)$$

Por tanto, el número de moles de cada gas al alcanzarse el equilibrio es:

$$\text{CO}_2 \implies \left(0,824 \cdot \frac{V}{R.T}\right) - X = \left(0,824 \cdot \frac{V}{R.T}\right) - \left(0,542 \cdot \frac{V}{R.T}\right) = \left(0,282 \cdot \frac{V}{R.T}\right) \text{ moles de CO}_2$$

$$\text{CO: } \implies 2 \cdot X = 2 \cdot \left(0,542 \cdot \frac{V}{R.T}\right) = \left(1,084 \cdot \frac{V}{R.T}\right) \text{ moles de CO}$$

Las presiones parciales de ambas, se calculan aplicandole la ecuación general de los gases ideales:

$$P_{\text{CO}_2} \cdot V = \left(0,282 \cdot \frac{V}{R.T}\right) \cdot R.T, \text{ donde, al simplificar: } P_{\text{CO}_2} = 0,282 \text{ atm}$$

$$P_{\text{CO}} \cdot V = \left(1,084 \cdot \frac{V}{R.T}\right) \cdot R.T, \text{ donde, al simplificar: } P_{\text{CO}} = 1,084 \text{ atm}$$

$$\text{Por lo que la constante } K_p \text{ es: } K_p = \frac{1,084^2}{0,282}; \quad \mathbf{K_p = 4,17 \text{ atm}}$$

Grupo D: APLICACIÓN DEL PRINCIPIO O LEY DE LE CHATELIER

EQUILIBRIO - D-01

Para la reacción: $N_{2(g)} + 3 H_{2(g)} \rightleftharpoons 2 NH_{3(g)}$ $K_p = 4,3 \times 10^{-3}$ a $300^\circ C$.

- ¿Cuál es el valor de K_p para la reacción inversa?
- ¿Qué pasaría a las presiones en el equilibrio de N_2 , H_2 y NH_3 , si añadimos un catalizador?
- ¿Qué pasaría a la K_p , si aumentamos el volumen?

RESOLUCIÓN

Las expresiones de K_p para las reacciones directa e inversa son, respectivamente:

REACCIÓN DIRECTA	REACCIÓN INVERSA
$N_{2(g)} + 3 H_{2(g)} \rightleftharpoons 2 NH_{3(g)}$	$2 NH_{3(g)} \rightleftharpoons N_{2(g)} + 3 H_{2(g)}$
$K_p = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3}$	$K'_p = \frac{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2}$

A) Donde podemos ver que son inversas, es decir, la relación entre ambas constantes es:

$$K'_p = \frac{1}{K_p} = \frac{1}{4,3 \cdot 10^{-3}} = 232,56$$

- B) Los catalizadores se añaden a las reacciones para modificar su velocidad. Actúan modificando la energía de activación de los reactivos, por lo que si disminuyen esta energía de activación, la reacción será más rápida, mientras que si la aumentan, disminuirán la velocidad de la reacción. Todas las demás variables de la reacción no se modifican, entre ellas, las presiones parciales en el equilibrio de todas las especies presentes.
- C) Si aumentamos el volumen, se modifican las presiones parciales, por lo que, inicialmente, también lo hace K_p , aunque, dado que se trata de una CONSTANTE, el equilibrio se desplazará hasta conseguirse la recuperación del valor de K_p , el cual NO CAMBIA, pues solamente depende de la temperatura y esta no nos indican que se modifique.. En este caso, si se aumenta el volumen, el equilibrio se desplazará hacia aquel miembro en el cual exista mayor número de moles de gas, en esta reacción concreta, se desplazará hacia el primer miembro de la misma (hay 3 moles de gas frente a los 2 moles de gas existentes en los productos)

EQUILIBRIO - D-02

Se tiene el siguiente equilibrio gaseoso: $2 CO + O_2 \rightleftharpoons 2 CO_2$; $\Delta H = -135 \text{ Kcal}$. Indique de un modo razonado cómo influye sobre el desplazamiento del equilibrio:

- Un aumento de la temperatura
- Una disminución de la presión
- Un aumento de la concentración de oxígeno

RESOLUCIÓN

De acuerdo con el principio de Le Chatelier, que dice. "Si sobre un sistema en equilibrio se introduce una modificación en las condiciones, el equilibrio se desplazará en el sentido que se contrarreste la modificación introducida"

Por ello, pueden suceder los siguientes casos:

- Aumento de la temperatura:** se produce cuando se le suministra calor al sistema, por lo que éste tenderá a absorber parte del calor suministrado, es decir se favorece la reacción endotérmica, lo cual, para el equilibrio dado, en el cual se nos indica que se trata de un proceso exotérmico ($\Delta H = -135 \text{ Kcal}$), se desplazará hacia la izquierda (hacia los reactivos)
- Disminución de la presión:** Es análogo a un aumento del volumen, ya que si no varía la temperatura y de acuerdo con la ecuación general de los gases: $P \cdot V = P' \cdot V'$ si disminuye P , debe aumentar V para que se

mantenga la igualdad.

Si tenemos en cuenta la expresión de la constante de equilibrio K_c para este caso:

$$K_c = \frac{[CO_2]^2}{[CO]^2[O_2]}; K_c = \frac{\left(\frac{n_{CO_2}}{V}\right)^2}{\left(\frac{n_{CO}}{V}\right)^2\left(\frac{n_{O_2}}{V}\right)}; K_c = \frac{(n_{CO_2})^2 \cdot V^3}{(n_{CO})^2(n_{O_2}) \cdot V^2} \quad K_c = \frac{(n_{CO_2})^2 \cdot V}{(n_{CO})^2(n_{O_2})}$$

Donde vemos que si aumenta el volumen, aumenta el valor del numerador de la fracción y para que se mantenga el valor de la constante de equilibrio ha de aumentar el denominador de la misma hasta que vuelva a cumplirse esta igualdad, por lo que el equilibrio debe desplazarse hacia la izquierda: hacia los reactivos. (Una disminución de la presión o un aumento del volumen desplazarán el equilibrio hacia el miembro en el cual exista mayor número de moles de gases)

c) Un aumento de la concentración de oxígeno: Si tenemos en cuenta el valor de la constante de equilibrio:

$$K_c = \frac{[CO_2]^2}{[CO]^2[O_2]}, \text{ si aumenta la concentración de oxígeno, aumenta el valor del denominador, por lo que el}$$

equilibrio se desplazará en el sentido que aumente el valor del numerador, y a la vez disminuya el denominador, es decir, se desplazará hacia la derecha; hacia los productos de la reacción.

EQUILIBRIO - D-03

En el proceso Haber-Bosch para la síntesis del amoníaco tiene lugar la reacción en fase gaseosa siguiente:



A) Explique cómo deben variar la presión, el volumen y la temperatura para que el equilibrio se desplace hacia la formación del amoníaco .

B) Comente las condiciones reales de obtención del compuesto en la industria

RESOLUCIÓN

De acuerdo con el principio de Le Chatelier, que dice. "Si sobre un sistema en equilibrio se introduce una modificación en las condiciones, el equilibrio se desplazará en el sentido que se contrarreste la modificación introducida"

Por ello, pueden suceder los siguientes casos:

1) **Variación de la presión y del volumen:** Son análogos, aunque opuestos pues una disminución de la presión produce el mismo efecto que un aumento del volumen, ya que si no varía la temperatura y de acuerdo con la ecuación general de los gases: $P \cdot V = P' \cdot V'$ si disminuye P , debe aumentar V para que se mantenga la igualdad.

Si tenemos en cuenta la expresión de la constante de equilibrio K_c para este caso:

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3[N_2]}; K_c = \frac{\left(\frac{n_{NH_3}}{V}\right)^2}{\left(\frac{n_{H_2}}{V}\right)^3\left(\frac{n_{N_2}}{V}\right)}; K_c = \frac{(n_{NH_3})^2 \cdot V^4}{(n_{H_2})^3(n_{N_2}) \cdot V^2} \quad K_c = \frac{(n_{NH_3})^2 \cdot V^2}{(n_{H_2})^3(n_{N_2})}$$

Donde vemos que si aumenta el volumen, aumenta el valor del numerador de la fracción y para que se mantenga el valor de la constante de equilibrio ha de aumentar el denominador de la misma hasta que vuelva a cumplirse esta igualdad, por lo que el equilibrio debe desplazarse hacia la izquierda: hacia los reactivos. (Una disminución de la presión o un aumento del volumen desplazarán el equilibrio hacia el miembro en el cual exista mayor número de moles de gases).

Por tanto, dado que para favorecer la producción del amoníaco, el equilibrio debe desplazarse hacia la derecha, es conveniente que aumente la presión y disminuya el volumen.

2) **Variaciones de la temperatura:** se produce cuando se le suministra calor al sistema, por lo que éste tenderá a absorber parte del calor suministrado o retirado, es decir se favorece la reacción endotérmica, mientras que si

se le retira calor del sistema (se enfría) el sistema evolucionará de forma que produzca calor, es decir, se favorecerá la reacción exotérmica.

En el caso de este proceso, del cual se nos indica que se trata de un proceso exotérmico ($\Delta H = -92,6 \text{ kJ}$), se desplazará hacia la izquierda (hacia los reactivos) si el sistema se calienta y hacia los productos si se enfría. Por ello, la producción de amoníaco se verá favorecida por las disminuciones de la temperatura.

Por todo ello, el proceso de producción del amoníaco, si solamente tuviéramos en cuenta el Principio de Le Chatelier estará favorecido por las altas presiones y las temperaturas bajas.

No obstante a lo indicado, el proceso Haber Bosch para la obtención del amoníaco se realiza a unos 500°C y 200 atm , debido a que para que se inicie la reacción entre el N_2 y el H_2 primero deben romperse las moléculas de Nitrógeno e Hidrógeno para originar los respectivos átomos, para lo cual se necesita una energía de activación, la cual se proporciona realizando el proceso a una temperatura relativamente alta, aunque esto no favorezca el desplazamiento del equilibrio hacia los productos de reacciones, pero si el proceso se realizara a temperaturas muy bajas, el equilibrio estaría más desplazado hacia los productos de reacción, pero la reacción sería muy lenta ya que a las moléculas de Nitrógeno e Hidrógeno les costaría mucho romperse y, por tanto, no podrían reaccionar los átomos entre sí para formar el amoníaco.

El proceso por etapas es: $\text{N}_{2(g)} + 3 \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{N}_{(g)} + 6 \text{H}_{(g)} \gg \gg 2 \text{NH}_{3(g)}$; donde la fase más lenta es la que marca la velocidad de reacción; así la disminución de la temperatura favorece la segunda etapa pero hace muy lenta la primera, por lo que para el proceso industrial ha de buscarse un equilibrio entre ambas, como hemos dicho.

Grupo E: RELACIÓN ENTRE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO Y LAS VARIABLES TERMODINÁMICAS

EQUILIBRIOS - E-01

El COCl_2 gaseoso se disocia a 1000°K según la reacción: $\text{COCl}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$.

a) Calcule K_p cuando la presión de equilibrio es 1 atm y el porcentaje de disociación es del 49,2%

b) Si la energía libre estándar (a 25°C y 1 atm) del equilibrio de disociación es $\Delta G^\circ = +73,1 \text{ kJ}$, calcule las constantes K_p y K_c , para el equilibrio anterior a 25°C .

RESOLUCIÓN

- a) Si está disociado en un 49,2%, vamos a partir de 100 moles iniciales, de forma que al alcanzarse el equilibrio quedarán sin disociar $100 - 49,2 = 50,8$ moles de COCl_2 y, teniendo en cuenta la reacción en la que vemos que por cada mol de COCl_2 que se disocia se forma 1 mol de CO y 1 mol de Cl_2 , por lo que con las cantidades que hemos supuesto, se formarán 49,2 moles de CO y 49,2 moles de Cl_2 :

	$\text{COCl}_{2(g)}$	\rightleftharpoons	$\text{CO}_{(g)}$	+	$\text{Cl}_{2(g)}$
Cantidad inicial	100 moles		-----		-----
Cantidad en equilibrio	50,8 moles		49,2 moles		49,2 moles

Teniendo en cuenta la Ley de Dalton de las presiones parciales: $P_i = X_i \cdot P_{\text{total}}$, podemos calcular las presiones parciales de los tres componentes en el equilibrio para, con ellas, determinar después la constante K_p :

$$P_{\text{COCl}_2} = X_{\text{COCl}_2} \cdot P_{\text{TOTAL}} = \frac{\text{moles}_{\text{COCl}_2}}{\text{moles}_{\text{totales}}} P_{\text{TOTAL}} = \frac{50,8}{50,8 + 49,2 + 49,2} \cdot 1 \text{ atm} = 0,34 \text{ atm}$$

$$P_{\text{CO}} = X_{\text{CO}} \cdot P_{\text{TOTAL}} = \frac{\text{moles}_{\text{CO}}}{\text{moles}_{\text{totales}}} P_{\text{TOTAL}} = \frac{49,2}{50,8 + 49,2 + 49,2} \cdot 1 \text{ atm} = 0,33 \text{ atm}$$

$$P_{\text{Cl}_2} = X_{\text{Cl}_2} \cdot P_{\text{TOTAL}} = \frac{\text{moles}_{\text{Cl}_2}}{\text{moles}_{\text{totales}}} P_{\text{TOTAL}} = \frac{49,2}{50,8 + 49,2 + 49,2} \cdot 1 \text{ atm} = 0,33 \text{ atm}$$

Y teniendo en cuenta la expresión de la constante de equilibrio K_p , tenemos:

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{COCl}_2}} ; K_p = \frac{0,33 \cdot 0,33}{0,34} ; \mathbf{K_p = 0,32 \text{ atm}}$$

- b) La relación entre la energía libre estándar y la constante de equilibrio K_p viene dada por la expresión:

$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_p$, por lo que con los datos que nos facilitan, podemos determinar el valor de K_p a 25°C ,

$$73100 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = -8,3145 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot ^\circ\text{K}} \cdot 298^\circ\text{K} \cdot \ln K_p \text{ de donde: } \ln K_p = -29,50, \text{ y así: } \mathbf{K_p = e^{-29,50} = 1,54 \cdot 10^{-13}}$$

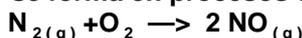
Para calcular el valor de K_c recurrimos a la expresión que nos relaciona ambas constantes: $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$ y así: $1,54 \cdot 10^{-13} = K_c \cdot (0,082 \cdot 298)^{1+1-1} \implies \mathbf{K_c = 6,30 \cdot 10^{-15}}$

Dado que la relación entre las constantes K_c y K_p se obtiene a partir de la ecuación de Clapeyron de los gases ideales ($P \cdot V = n \cdot R \cdot T$) en la cual se toma $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{l} \cdot (\text{mol} \cdot ^\circ\text{K})^{-1}$ para calcular el valor de K_c hemos de tomar este valor para R

EQUILIBRIO - E-02

El óxido nítrico, NO es el óxido de nitrógeno más importante desde el punto de vista biológico pero también es un conocido contaminante atmosférico que se forma en procesos de combustión a elevadas temperaturas según la siguiente reacción:

Se pide:



- a.- El calor de la reacción e indicar si la reacción es exotérmica o endotérmica ¿qué ocurre al aumentar la temperatura?
- b.- Kp de la reacción en condiciones estándar y a 1800°K ¿es espontánea la reacción en condiciones estándar
- c.- Calcular las presiones parciales de todos los gases en el equilibrio a 1800°K si se mezclan inicialmente N₂ y O₂ a presión de 1 atm cada uno.

Datos: ΔH°_f y ΔG°_f para NO_(g) 90,25 kJ/ mol y 86,6 kJ/mol respectivamente.
El valor de R, constante de los gases es 8,31 J/mol K.

RESOLUCIÓN

a) La entalpía de reacción, teniendo en cuenta que se forman dos moles de NO, es:
 $N_{2(g)} + O_2 \rightarrow 2 NO_{(g)}$; $\Delta H^\circ = 2 \cdot 90,25 = 180,5 \text{ KJ}$. **Se trata de una reacción endotérmica por lo que los aumentos de la temperatura favorecerán la reacción directa.**

b) Para calcular el valor de la constante de equilibrio, hemos de tener en cuenta la expresión que nos relaciona la energía libre y la constante Kp: $\Delta G = - R.T.\ln Kp$, en la cual, al sustituir, nos queda:

$$2.86600 = - 8,31.1800.\ln Kp, \text{ de donde: } \ln Kp = \frac{2.86600}{- 8,31.1800} = -11,58 \text{ y de ahí:}$$

$$Kp = e^{-11,58} = 9,36.10^{-6}$$

La espontaneidad de una reacción viene dada por el valor de su energía libre la cual tiene que ser negativa para que la reacción sea espontánea. En este caso, y para la reacción dada el valor de la energía libre es: $\Delta G^\circ = 2 \cdot 86,6 = + 173,2 \text{ KJ}$, es decir, ΔG° es positiva, por lo que la reacción no es espontánea

c) Para calcular las presiones parciales en el equilibrio, tenemos que calcular la constante Kc, la cual está relacionada con Kp por la expresión: $Kp = Kc.(R.T)^{\Delta n}$, y en este caso, $\Delta n = 2-1-1 = 0$, por lo que serán: **Kc = Kp = 9,36.10⁻⁶**.

Las concentraciones iniciales de N₂ y de O₂ se determinan utilizando la ecuación general de los gases

ideales: $P = \frac{n}{V} \cdot R.T$ y así: $1 = [N_2] \cdot 0,082 \cdot 1800$; $[N_2] = \frac{1}{0,082 \cdot 1800} = 6,77 \cdot 10^{-3} \frac{\text{MOL}}{\text{LITRO}} = [O_2]$

Así, si llamamos x al nº de mol/litro de N₂ que reaccionan, el equilibrio nos quedará

	N _{2(g)} +	O _{2(g)}	<====>	2 NO _(g)
INICIAL	6,77.10 ⁻³	6,77.10 ⁻³		-----
EN EQUILIBRIO	6,77.10 ⁻³ - X	6,77.10 ⁻³ - X		2.X

Por tanto, como $Kc = \frac{[NO]^2}{[N_2] \cdot [O_2]}$; $9,36.10^{-6} = \frac{(2.x)^2}{(6,77.10^{-3} - x) \cdot (6,77.10^{-3} - x)}$ donde, al simplificar y

resolver, nos queda: $x = 1,034.10^{-5}$ dato con el cual podemos determinar las concentraciones de las tres especies en el equilibrio:

$$[N_2] = [O_2] = 6,77.10^{-3} - 1,034.10^{-5} = 6,76.10^{-3} \text{ mol/litro}$$

$$[NO] = 2 \cdot 1,034.10^{-5} = 2,07.10^{-5} \text{ mol/litro}$$

y con estas cantidades podemos calcular ya sus presiones parciales en el equilibrio por medio de la ecuación general de los gases ideales:

$$N_2 \text{ y } O_2 \implies P = 6,76.10^{-3} \cdot 0,082 \cdot 1800 = 0,998 \text{ atm}$$

$$NO \implies P = 2,07.10^{-5} \cdot 0,082 \cdot 1800 = 3,05.10^{-3} \text{ atm}$$

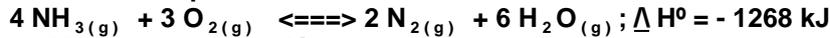
EQUILIBRIO- E-03 (*)

Un método industrial para la obtención del ácido nítrico se basa en la oxidación del amoníaco en fase gaseosa mediante oxígeno en presencia de un catalizador de platino a 1000°C. En una primera etapa se obtiene ácido nítrico y en la segunda el óxido nítrico se oxida con oxígeno para dar dióxido de nitrógeno,

finalmente haciendo pasar agua en contracorriente, el dióxido de nitrógeno se transforma en ácido nítrico y óxido nítrico, el cual se recicla de nuevo.

Se pide:

- 1- La reacción global de oxidación del amoníaco y la entalpía de la reacción
- 2- Valor de la constante de equilibrio a 1000°C de la reacción de formación de NO en la primera etapa del proceso: $4 \text{NH}_{3(g)} + 5 \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 4 \text{NO}_{(g)} + 6 \text{H}_2\text{O}_{(g)}$
- 3- En el supuesto que el proceso se realice sin catalizador la reacción termodinámicamente más favorable en la primera fase es:



Justifique esta afirmación

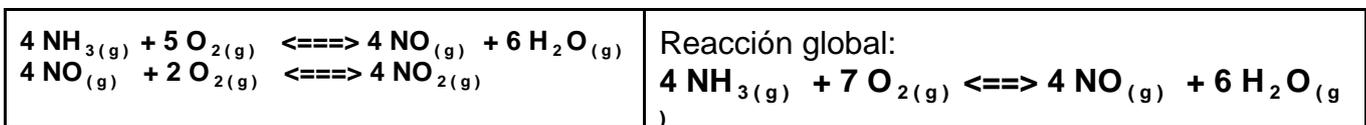
DATOS: ΔH°_f (kJ/mol) para $\text{NH}_{3(g)}$, $\text{NO}_{3(ac)}$, $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$, NO y $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ son respectivamente: -45,9, -206,6; -285,8; +90,3 y -241,8

ΔS° (J/mol) para $\text{NH}_{3(g)}$, $\text{NO}_{(g)}$, $\text{O}_{2(g)}$, $\text{N}_{2(g)}$ y $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ son respectivamente: 192,5 ; 210,6 ; 205 ; 191,5 y 188,7 .

R, constante de los gases = 8,31 J/mol^oK

RESOLUCIÓN

a) La oxidación del amoníaco tiene lugar en dos etapas:



b) La constante de equilibrio Kp viene dada por la expresión : $\Delta G^\circ = -R.T.\ln Kp$

Donde, a su vez: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T.\Delta S^\circ$

Para la reacción que nos piden: $4 \text{NH}_{3(g)} + 5 \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 4 \text{NO}_{(g)} + 6 \text{H}_2\text{O}_{(g)}$

Tenemos que $\Delta H^\circ = 4.\Delta H^\circ_{\text{NO}} + 6.\Delta H^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - 5.\Delta H^\circ_{\text{O}_2} - 4.\Delta H^\circ_{\text{NH}_3}$;

$$\Delta H^\circ = 4.90,3 + 6.(-241,8) - 5.(0) - 4.(-45,9) ; \Delta H^\circ = -906,0 \text{ kJ} = -906000 \text{ J}$$

Y por otra parte: $\Delta S^\circ = 4.\Delta S^\circ_{\text{NO}} + 6.\Delta S^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - 5.\Delta S^\circ_{\text{O}_2} - 4.\Delta S^\circ_{\text{NH}_3}$

$$\Delta S^\circ = 4.210,6 + 6.188,7 - 5.205 - 4.192,5 ; \Delta S^\circ = +179,6 \text{ J}^\circ\text{K}$$

Y así: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T.\Delta S^\circ = -906000 - 1273.179,6 ; \Delta G^\circ = -1134630,8 \text{ J}$

Y con este valor, determinamos ya Kp:

$$-1134630,8 = -8,31.1273.\ln Kp ; \ln Kp = 107,25 ; Kp = e^{107,25} = 3,81.10^{46}$$

c) La espontaneidad de una reacción será tanto mayor cuanto menor sea el valor de la energía libre de Gibbs:

ΔG , la cual como ya hemos indicado se calcula por la ecuación: : $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T.\Delta S^\circ$

Para esta reacción: $4 \text{NH}_{3(g)} + 3 \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{N}_{2(g)} + 6 \text{H}_2\text{O}_{(g)} ; \Delta H^\circ = -1268 \text{ kJ}$

tenemos: $\Delta H^\circ = -1268 \text{ kJ} = -1268000 \text{ J}$

Y el valor de $\Delta S^\circ = 2.\Delta S^\circ_{\text{N}_2} + 6.\Delta S^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - 3.\Delta S^\circ_{\text{O}_2} - 4.\Delta S^\circ_{\text{NH}_3} = 2.191,5 + 6.188,7 - 3.205 - 4.192,5 = \Delta S^\circ = 130,2 \text{ J}^\circ\text{K}$

Por tanto $\Delta G^\circ = -1268000 - 1273.130,2 = -1433744,6 \text{ J}$

y dado que este valor es menor que el de la primera de las reacciones (-1134630,8 J) efectivamente es más favorable la 2ª que la 1ª

EQUILIBRIO - E-04

Calcule Kp a 25°C para la siguiente reacción: $3 \text{C}_2\text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_{6(g)}$

DATOS: ΔG°_f para $\text{C}_2\text{H}_{2(g)}$ y $\text{C}_6\text{H}_{6(g)}$ son respectivamente 209 y 124,5 KJ/mol ; R = 8,31 J/mol.^oK

RESOLUCIÓN

Dado que la energía libre es una función de estado, puede determinarse en cualquier reacción química si se conocen los valores de ΔG para los productos y reactivos, ya que es: $\Delta G_{\text{REACCIÓN}} = \Delta G_{\text{PRODUCTOS}} - \Delta G_{\text{REACTIVOS}}$

Así, para el proceso: $3 \text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_6(\text{g})$ a 25°C y 1 atm (Condiciones estándar) es:

$$\Delta G^{\circ}_{\text{REACCIÓN}} = \Delta G^{\circ}_{\text{PRODUCTOS}} - \Delta G^{\circ}_{\text{REACTIVOS}} \implies \Delta G^{\circ}_{\text{REACCIÓN}} = 125,5 - 3.209 = -502,5 \text{ Kj.}$$

Por tanto, para cada mol de benceno: $\text{C}_6\text{H}_6(\text{g})$ que se forma, $\Delta G^{\circ}_{\text{REACCIÓN}} = -502,5 \text{ Kj} = -502500 \text{ J/mol}$

Y dado que el valor de la constante de equilibrio K_p está relacionada con la variación de la energía libre G por la fórmula: $\Delta G^{\circ}_{\text{REACCIÓN}} = -R.T.\ln K_p$, podemos calcular su valor, que será:

$$-502500 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = -8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 298^\circ\text{K} \cdot \ln K_p$$

$$K_p = e^{\frac{502500}{8,31 \cdot 298}} = 1,33 \cdot 10^{88}$$

Grupo F: RELACIÓN ENTRE CONSTANTES DE EQUILIBRIO A DIFERENTES TEMPERATURAS

EQUILIBRIOS - F -01

A temperatura ambiente el azufre existe como un sólido formado por anillos S_8 pero a elevadas temperaturas se puede producir azufre vapor, S_2 que puede reaccionar con hidrógeno según la siguiente reacción: $H_{2(g)} + S_{2(g)} \rightarrow H_2S_{(g)}$ Si la constante de equilibrio de la reacción a 1023 K y 1473 K es 107 y 4,39 respectivamente, determinar el calor de reacción en este rango de temperatura. DATO: R, constante de los gases = 8,31 J/mol K.

RESOLUCIÓN

La relación entre las constantes de equilibrio a dos temperaturas dadas depende de la entalpía de la reacción, si ésta es prácticamente constante en ese intervalo de temperaturas, y viene dada por la ecuación de Van't Hoff :

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \text{ por lo que con los datos que nos ofrecen, solamente tenemos que sustituirlos}$$

en esta expresión:

$$\ln \frac{107}{4,39} = \frac{-\Delta H}{8,31} \cdot \left(\frac{1}{1023} - \frac{1}{1473} \right), \text{ de donde: } \Delta H = - \frac{8,31 \cdot \ln \frac{107}{4,39}}{\frac{1}{1023} - \frac{1}{1473}}; \text{ de donde, al operar:}$$

$\Delta H = - 88865,6 \text{ J/mol}$, que es la entalpía de reacción pedida